

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. September 2005 (09.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/084082 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H05B 33/14**,
H01L 51/30

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001710

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Februar 2005 (18.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 008 304.5
20. Februar 2004 (20.02.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS
GMBH** [DE/DE]; Industriepark Höchst, F 821, 65926
Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GERHARD, Anja**
[DE/DE]; Humboldtstrasse 29, 97209 Veitshöchheim
(DE). **VESTWEBER, Horst** [DE/DE]; Denkmalstrasse
6, 34630 Gilserberg (DE). **STÖSSEL, Philipp** [DE/DE];
Hortensien-Ring 17, 65929 Frankfurt (DE).

(74) Anwälte: **DÖRR, Klaus** usw.; Industriepark Höchst, Geb.
F821, 65926 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

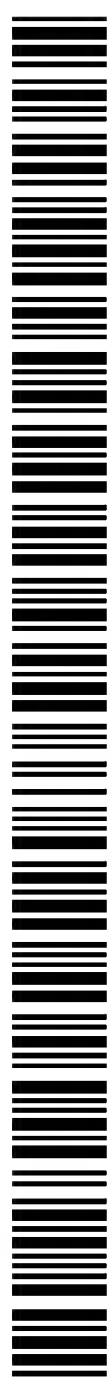
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ORGANIC ELECTRONIC DEVICES

(54) Bezeichnung: ORGANISCHE ELEKTRONISCHE VORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to the improvement of organic electronic devices, in particular, fluorescent electroluminescence devices, where electron transport materials of formula (1) to (4) are used as in scheme 1.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verbesserung organischer elektronischer Vorrichtungen, insbesondere fluoreszierender Elektromineszenzvorrichtungen, indem Elektronentransportmaterialien gemäss Formel (1) bis (4) gemäss Schema 1 verwendet werden.



WO 2005/084082 A1

Beschreibung

Organische elektronische Vorrichtungen

Die vorliegende Erfindung beschreibt den neuartigen Einsatz bestimmter Verbindungen in organischen elektronischen Vorrichtungen.

In einer Reihe verschiedenartiger Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, ist der Einsatz organischer Halbleiter seit geraumer Zeit Realität bzw. wird in naher Zukunft erwartet. Der Einsatz halbleitender organischer Verbindungen, die zur Emission von Licht im sichtbaren Spektralbereich befähigt sind, steht gerade am Anfang der Markteinführung, zum Beispiel in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Für einfache OLEDs enthaltende Vorrichtungen ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die Autoradios der Firma Pioneer, die Mobiltelefone der Firmen Pioneer und SNMD und eine Digitalkamera der Firma Kodak mit "organischem Display" belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Organische Solarzellen (O-SCs), organische Feldeffekt-Transistoren (O-FETs), organische Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organische Schaltelemente (O-ICs), organische optische Verstärker oder organische Laserdioden (O-Laser) sind in einem Forschungsstadium weit fortgeschritten und könnten in der Zukunft große Bedeutung erlangen.

Der allgemeine Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) ist beispielsweise in US 4,539,507, US 5,151,629, EP 0676461, WO 98/27136 und in WO 04/058911 beschrieben, wobei diese Vorrichtungen üblicherweise aus mehreren Schichten bestehen. Organische Solarzellen (z. B. WO 98/48433, WO 94/05045), organische Feld-Effekt-Transistoren (z. B. US 5705826, US 5596208, WO 00/42668), organische Dünnschichttransistoren, organische Schaltelemente (z. B. WO 95/31833, WO 99/10939), organische optische Verstärker oder organische Laserdioden (z. B. WO 98/03566) weisen einen ähnlichen allgemeinen Aufbau auf.

Allerdings gibt es immer noch erhebliche Probleme, die einer dringenden Verbesserung bedürfen:

1. Die Effizienz ist in den letzten Jahren verbessert worden, ist aber gerade bei fluoreszierenden OLEDs immer noch zu niedrig und muß verbessert werden.
2. Die Betriebsspannung und der Betriebsstrom sind gerade bei fluoreszierenden OLEDs recht hoch und müssen daher weiter verringert werden, um die

Leistungseffizienz zu verbessern. Das ist gerade für mobile Anwendungen von großer Bedeutung.

3. Die operative Lebensdauer der elektronischen Vorrichtungen ist immer noch gering, so daß bis dato nur einfache Anwendungen kommerziell realisiert werden konnten.
4. Für viele Anwendungen werden dickere Elektronentransportschichten benötigt, als sie mit den derzeit verwendeten Materialien realisiert werden können, da die Ladungsträgerbeweglichkeit dieser Materialien nicht ausreicht.
5. Der meist verwendete Elektronenleiter AlQ_3 hat verschiedene Nachteile, die unten detailliert ausgeführt werden.

Für viele Anwendungen wäre es wünschenswert, dickere Schichten eines Elektronentransportmaterials verwenden zu können. Dies hätte den Vorteil, daß dadurch das Auftreten von Kurzschlüssen verringert bzw. ganz verhindert werden könnte. Weiterhin gilt dies insbesondere, wenn eine Kombination aus fluoreszierenden blauen und phosphoreszierenden roten und grünen OLEDs in Displays verwendet wird. Da die phosphoreszierenden OLEDs im allgemeinen eine dickere Schichtstruktur aufweisen, muß die fluoreszierende blaue OLED eine dickere Elektronentransportschicht enthalten, damit die unterschiedlichen OLEDs die gleiche Dicke aufweisen. Da jedoch die Elektronenbeweglichkeit der Elektronentransportverbindungen gemäß dem Stand der Technik hierfür nicht ausreicht, ist dies in der Praxis noch nicht möglich.

Fluoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtungen, die AlQ_3 als Elektronenleiter verwenden, sind schon lange bekannt und wurden schon 1993 in US 4,539,507 beschrieben; AlQ_3 wird seither in den meisten OLEDs als Elektronentransportmaterial verwendet. In der oben genannten Anmeldung wird es als Elektronentransportmaterial in der Emissionsschicht verwendet. AlQ_3 hat allerdings mehrere Nachteile: Es läßt sich nicht rückstandsfrei aufdampfen, da es sich bei der Sublimationstemperatur teilweise zersetzt, was insbesondere für Produktionsanlagen ein großes Problem darstellt. Dies hat zur Folge, daß die Aufdampfquellen immer wieder gereinigt oder gewechselt werden müssen. Des weiteren gelangen Zersetzungsprodukte von AlQ_3 in die OLED, die dort zu einer verringerten Lebensdauer und reduzierten Quanten- und Leistungseffizienz beitragen. Ein entscheidender praktischer Nachteil ist die starke Hygroskopie von AlQ_3 . Unter normalen Bedingungen synthetisiert und aufbewahrt, enthält AlQ_3 neben den Hydroxychinolin-Liganden immer noch ein Molekül Wasser pro Komplexmolekül (H. Schmidbaur *et al.*, *Z. Naturforsch.* **1991**, 46b, 901-911), welches extrem schwer

zu entfernen ist. Für die Verwendung in OLEDs muss AlQ₃ deshalb in komplizierten, mehrstufigen Sublimations-Verfahren aufwendig gereinigt und im Anschluß daran unter Wasserausschluß in einer Schutzgasatmosphäre gelagert und gehandhabt werden. Weiterhin wurden große Schwankungen in der Qualität einzelner AlQ₃-Chargen, sowie eine schlechte Lagerstabilität festgestellt (S. Karg, E-MRS Konferenz 30.5.00–2.6.00, Straßburg). AlQ₃ hat außerdem eine niedrige Elektronenbeweglichkeit, was zu höheren Spannungen und damit zu einer niedrigeren Leistungseffizienz führt. Um Kurzschlüsse im Display zu vermeiden, würde man gern die Schichtdicke erhöhen; dies ist mit AlQ₃ wegen der geringen Ladungsträgerbeweglichkeit und der daraus resultierenden Spannungserhöhung nicht möglich. Die Ladungsträgerbeweglichkeit anderer Elektronenleiter (US 4,539,507) ist ebenfalls zu gering, um dickere Schichten damit aufzubauen, wobei die Lebensdauer der OLED noch schlechter ist als bei Verwendung von AlQ₃. Als sehr ungünstig erweist sich auch die Eigenfarbe (im Feststoff gelb) von AlQ₃, die gerade bei blauen OLEDs durch Reabsorption und schwache Reemission zu Farbverschiebungen führen kann. Hier sind blaue OLEDs nur mit starken Effizienz- bzw. Farborteinbußen darstellbar. Weiterer Nachteil des Einsatzes von AlQ₃ ist die Instabilität gegenüber Löchern (Z. Popovic *et al.*, *Proceedings of SPIE* 1999, 3797, 310-315), was bei einem Langzeiteinsatz immer zu Problemen im Bauelement führen kann.

Trotz der genannten Nachteile stellt AlQ₃ in OLEDs bislang immer noch den besten Kompromiß für die verschiedenartigen Anforderungen an ein Elektronentransportmaterial dar. Auch für die anderen genannten Anwendungen wurde bislang noch kein zufriedenstellendes Elektronentransportmaterial gefunden.

Es besteht also weiterhin Bedarf an Elektronentransportmaterialien, die in organischen elektronischen Vorrichtungen zu guten Effizienzen und gleichzeitig zu hohen Lebensdauern führen. Es wurde nun überraschend gefunden, daß organische elektronische Vorrichtungen, die bestimmte – im folgenden aufgeführte – Verbindungen als Elektronentransportmaterialien enthalten, deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen. Mit diesen Materialien ist es möglich, gleichzeitig hohe Effizienzen und lange Lebensdauern zu erhalten, was mit Materialien gemäß dem Stand der Technik nicht möglich ist. Zudem wurde gefunden, daß zusätzlich die Betriebsspannungen deutlich gesenkt werden können, was höheren Leistungseffizienzen entspricht und zusätzlich dickere Elektronentransportschichten verwendet werden können, was die Häufigkeit von Kurzschlüssen reduziert bzw. verhindert und weitere oben bereits ausgeführte Vorteile bringt.

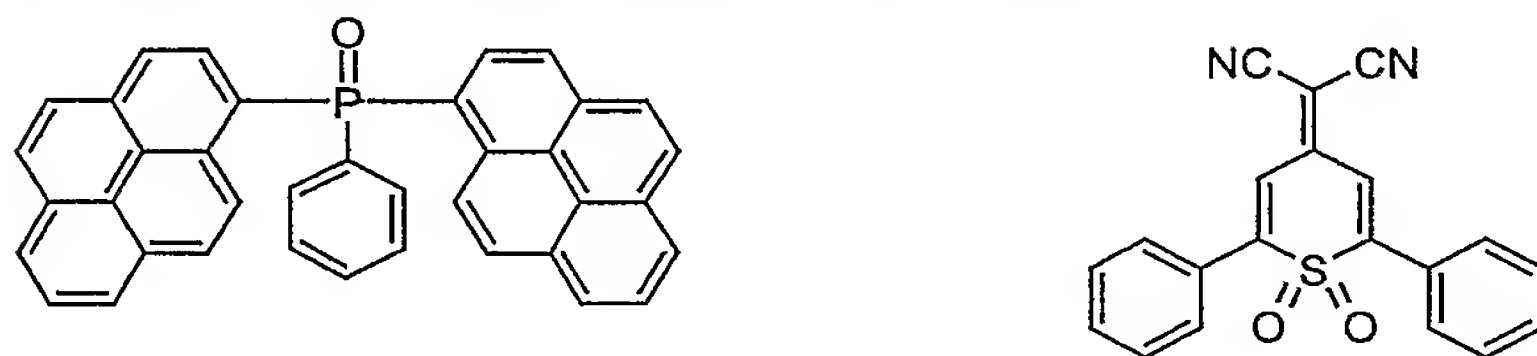
Gegenstand der Erfindung ist eine organische elektronische Vorrichtung, enthaltend Kathode, Anode und mindestens eine organische Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Schicht mindestens eine definierte Verbindung A mit der chemischen Struktureinheit $Y=X$ enthält, wobei für die verwendeten Symbole gilt:

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden P, As, Sb, Bi, S, Se oder Te;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S, Se, Te oder NR;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein organischer Rest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder OH oder NH_2 ;

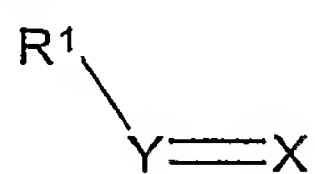
mit der Maßgabe, daß die Verbindung A ein Molekulargewicht von ≥ 150 g/mol und ≤ 10000 g/mol aufweist und daß die Vorrichtung keinen phosphoreszierenden Emitter enthält; und weiterhin mit der Maßgabe, daß die folgenden Verbindungen von der Erfindung ausgenommen sind:



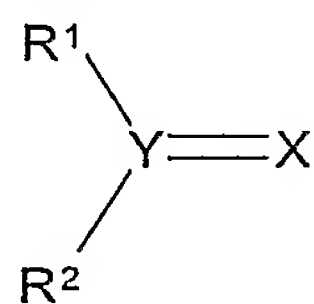
Das oben und im folgenden verwendete Symbol „=“ steht für eine Doppelbindung im Sinne der Lewis-Schreibweise.

Unter einer „definierten Verbindung“ im Sinne dieser Erfindung soll eine Verbindung verstanden werden, die eine exakt zu beschreibende Zusammensetzung und Struktur hat. Es sind hiermit also keine Polymere bzw. allgemein keine Verbindungen mit einer Molekulargewichtsverteilung gemeint. Kleinere Anteile von Verunreinigungen, wie sie bei Verwendung organischer Materialien immer auftreten, sollen jedoch den Begriff „definierte Verbindung“ nicht entwerten.

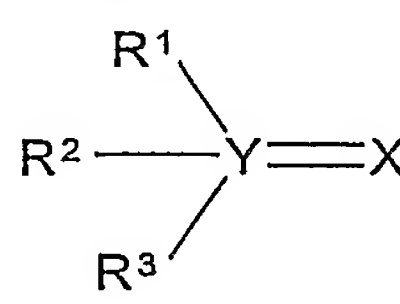
Bevorzugt sind organische elektronische Vorrichtungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung A gemäß Formel (1) bis (4) (Schema 1) enthalten,



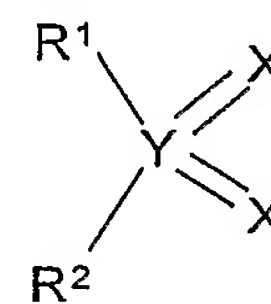
Formel (1)



Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)

(Schema 1)

wobei die verwendeten Symbole folgende Bedeutung haben:

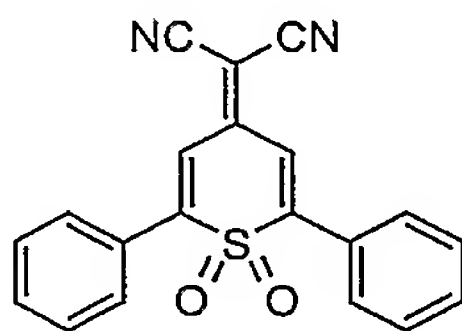
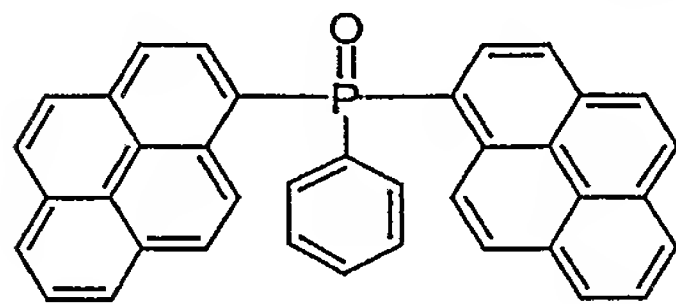
Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden P, As, Sb oder Bi in Formel (1) und (3) und S, Se oder Te in Formel (2) und (4);

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden NR^4 , O, S, Se oder Te;

- R^1, R^2, R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $N(R^4)_2$, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, die mit R^5 substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-R^6C=CR^6-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^6)_2$, $Ge(R^6)_2$, $Sn(R^6)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^6$, $-O-$, $-S-$, $-NR^6-$ oder $-CONR^6-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können; dabei können mehrere Reste R^1 , R^2 und/oder R^3 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden; oder ein aromatisches oder heteroaromatisches System mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, die durch einen oder mehrere Reste R^5 substituiert sein können, wobei mehrere Substituenten R^1 , R^2 und/oder R^3 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können, oder ein über eine bivalente Gruppe $-Z-$ gebundenes aromatisches bzw. heteroaromatisches System mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br oder I ersetzt sein können oder die durch einen oder mehrere Reste R^4 substituiert sein kann; dabei können mehrere Substituenten R^1 , R^2 und/oder R^3 ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen;
- R^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $-R^6C=CR^6-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^6)_2$, $Ge(R^6)_2$, $Sn(R^6)_2$, $-NR^6-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-O-$ ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl-, Heteroaryl- oder Aryloxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, welche auch durch einen oder mehrere Reste R^6 substituiert sein kann, oder OH, NH_2 , $NH(R^5)$ oder $N(R^5)_2$;
- R^5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden R^4 oder CN, $B(R^6)_2$ oder $Si(R^6)_3$;
- R^6 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
- Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein konjugierter Rest mit 1 bis 40 C-Atomen, der bevorzugt in Konjugation mit den beiden anderen Substituenten steht, wobei bevorzugt die Anzahl der Atome von Z, die die Gruppe $Y=X$ und den aromatischen Rest verknüpfen, eine

gerade Zahl beträgt, wobei ein oder mehrere C-Atome durch einen Rest R^5 oder Halogen substituiert sein können;

mit der Maßgabe, daß die Molmasse der Verbindung A größer 150 g/mol und kleiner 10000 g/mol ist; und weiterhin mit der Maßgabe, daß die folgenden Verbindungen von der Erfindung ausgenommen sind:



Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen System im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch zwei oder mehrere aromatische oder heteroaromatische Gruppen durch eine kurze, nicht aromatische Einheit (bevorzugt < 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp^3 -hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, unterbrochen sein können. So sollen also beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylammin, etc. als aromatische Systeme im Sinne dieser Anmeldung verstanden werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C_1 - bis C_{22} -Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH_2 -Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, besonders bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C_1 - bis C_{22} -Alkoxygruppe werden besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden. Unter einem C_1 - C_{40} aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem, das noch jeweils mit den oben genannten Resten R^3 substituiert sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, welche abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Biphenylen, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol,

Chinoxalimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, Pyrazin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

Elektronische Vorrichtungen im Sinne dieser Erfindung sind bevorzugt organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (organische Leuchtdioden, OLEDs), organische Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Solarzellen (O-SCs), organische Photorezeptoren oder organische Laser (O-Laser), insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen.

Besonders bevorzugt ist eine organische elektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß Y für P oder S steht.

Besonders bevorzugt ist weiterhin eine organische elektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß X für O steht.

Besonders bevorzugt ist weiterhin eine organische elektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Reste R^1 , R^2 und/oder R^3 für ein aromatisches oder heteroaromatisches System steht; insbesondere stehen mindestens zwei der Reste R^1 , R^2 und/oder R^3 für ein aromatisches oder heteroaromatisches System.

Falls einer der Reste R^1 , R^2 und/oder R^3 für eine Alkylgruppe steht, ist es bevorzugt, wenn dieser keine Wasserstoffatome in α -Stellung zur Gruppe $Y=X$ aufweist. Dies ist durch die erhöhte Azidität der Protonen in dieser Position und daher der erhöhten Reaktivität zu begründen. So sind bevorzugte Alkylgruppen beispielsweise tert-Butyl, Adamantyl, Norbornyl, etc..

Ganz besonders bevorzugt sind organische elektronische Vorrichtungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen enthaltend Einheiten gemäß den Formeln (1), (2), (3) und (4) nur aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Phosphor oder Schwefel bestehen.

Dabei kann es auch bevorzugt sein, wenn die Verbindung A mehr als eine Einheit $Y=X$ bzw. mehr als eine Einheit gemäß Formel (1) bis (4) enthält. Dabei kann dann auch eine Gruppe R^1 bzw. R^2 bzw. R^3 zwei oder mehrere Einheiten $Y=X$ verbrücken.

5 Als besonders geeignete Verbindungen gemäß Formel (1) bis (4) haben sich Verbindungen erwiesen, die nicht planar aufgebaut sind. Insbesondere können auch entsprechende Substituenten R^1 , R^2 und/oder R^3 für eine Abweichung der Gesamtstruktur von der Planarität sorgen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn mindestens einer der Substituenten R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 wenigstens ein
10 sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoff-, Silicium-, Germanium- und/oder Stickstoffatom enthält, welches dadurch näherungsweise tetraedrische oder im Fall von Stickstoff pyramidale Bindungsgeometrie aufweist.

Um eine deutliche Abweichung von der Planarität zu erreichen, ist es bevorzugt, wenn wenigstens eines der sp^3 -hybridisierten Atome ein sekundäres, tertiäres oder
15 quartäres Atom ist, besonders bevorzugt ein tertiäres oder quartäres Atom, im Fall von Kohlenstoff, Silicium oder Germanium ganz besonders bevorzugt ein quartäres Atom.

Unter einem sekundären, tertiären oder quartären Atom wird ein Atom mit zwei, drei bzw. vier Substituenten ungleich Wasserstoff verstanden.

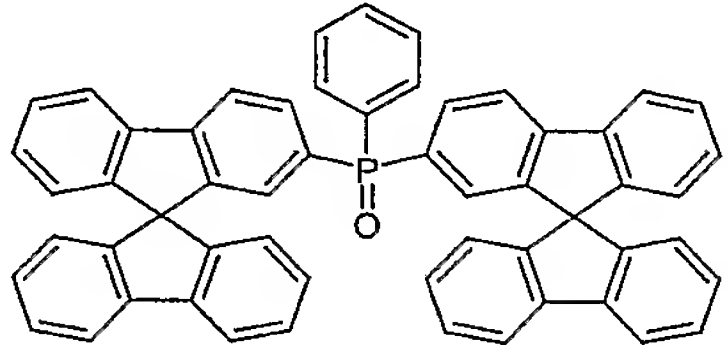
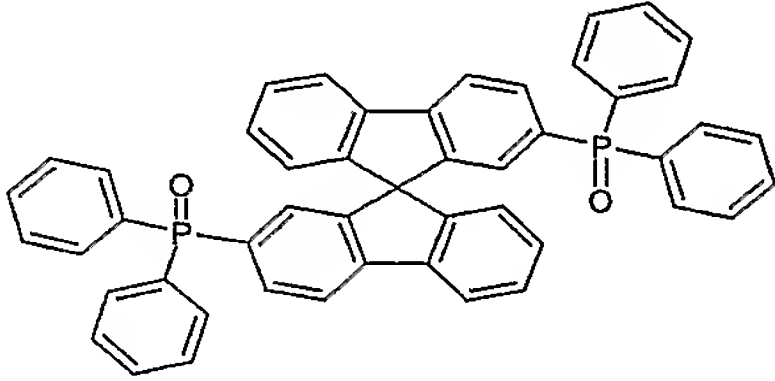
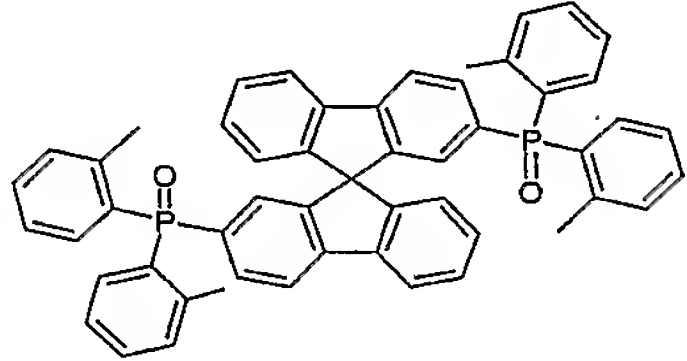
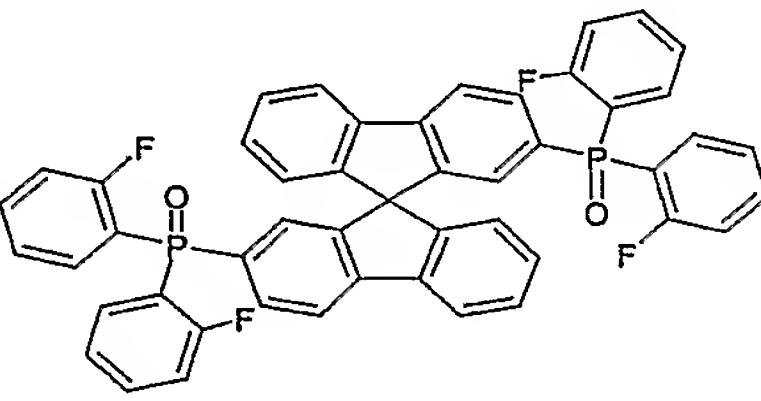
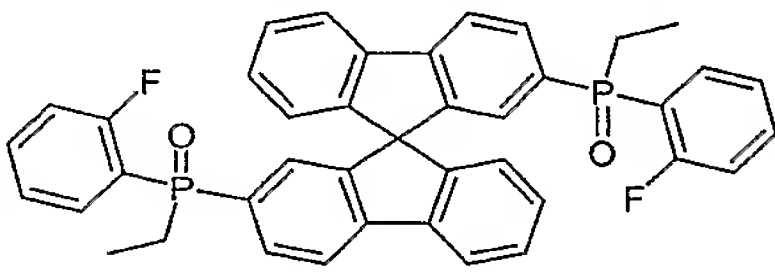
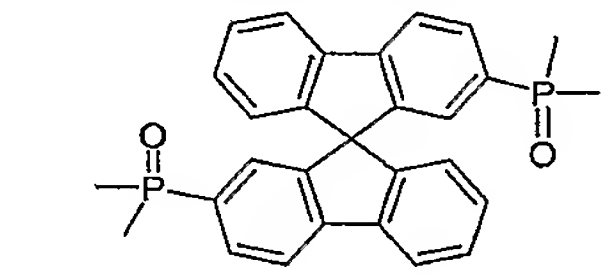
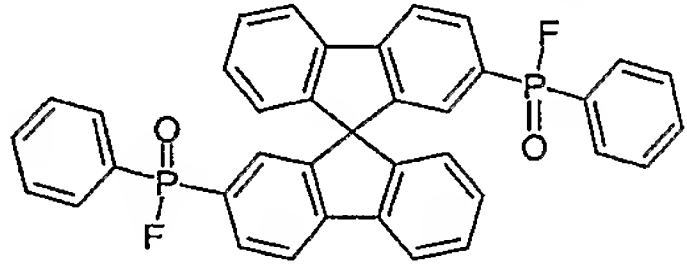
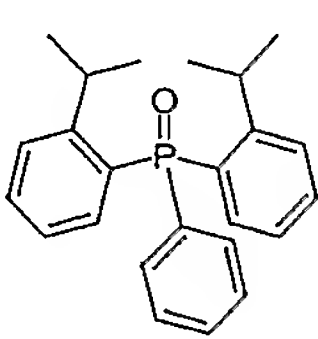
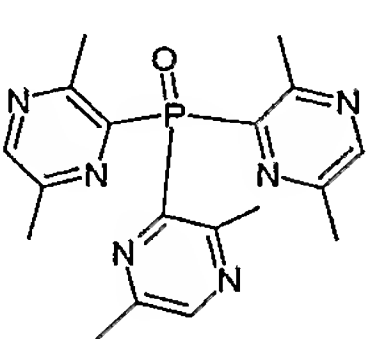
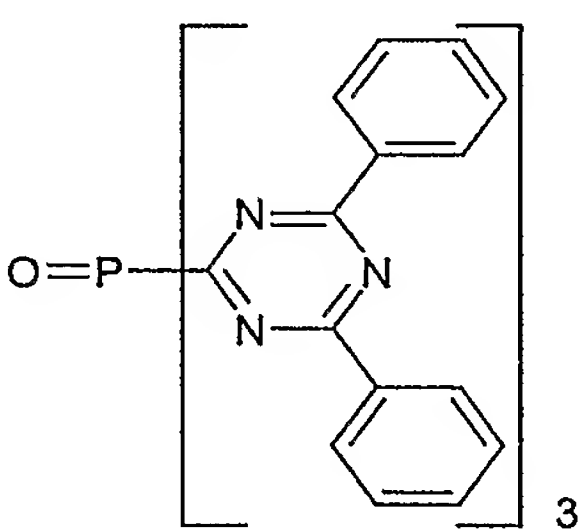
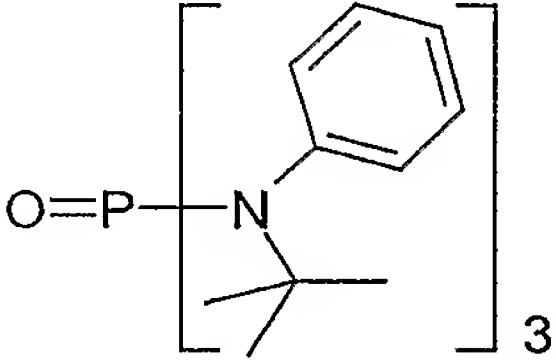
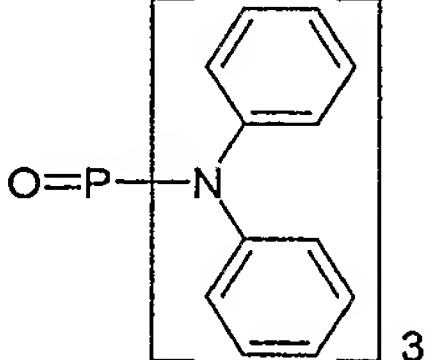
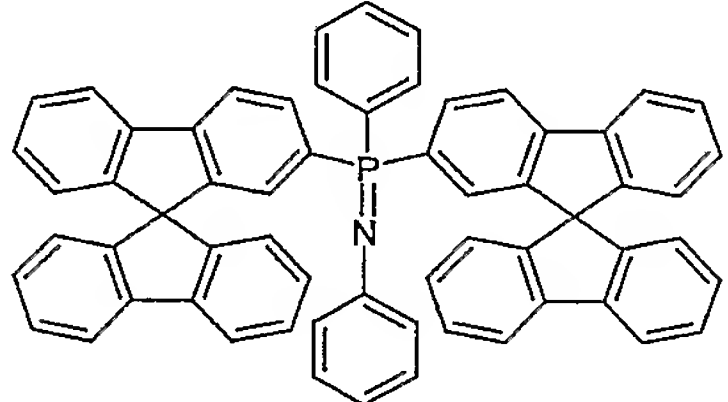
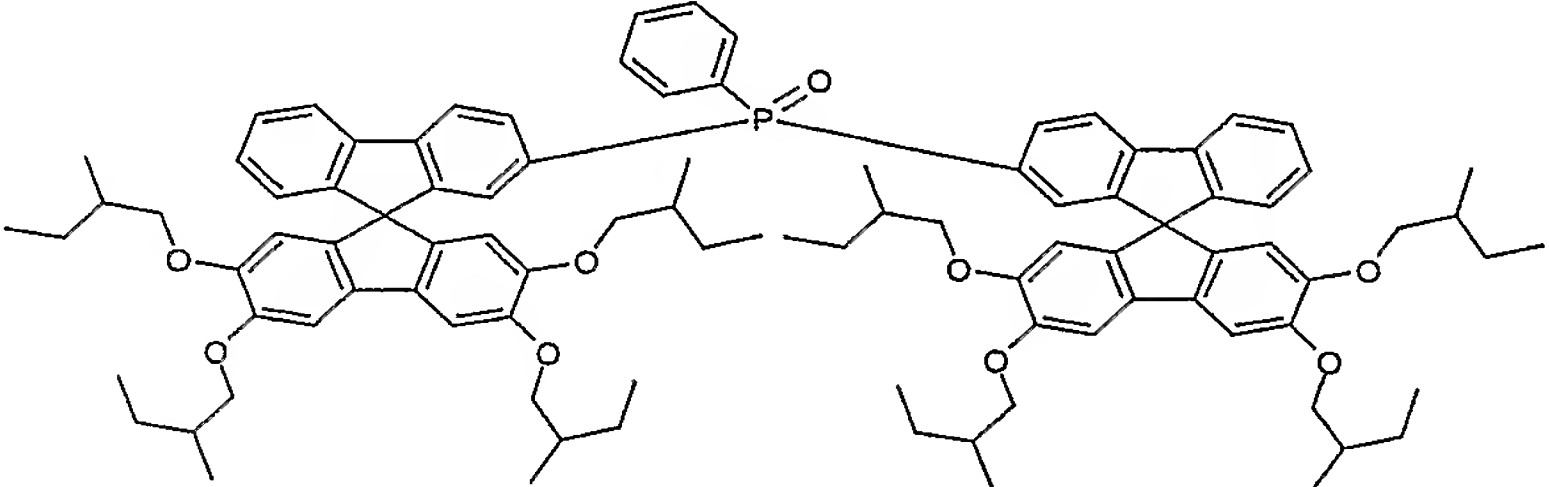
20 Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, die in mindestens einem der Reste R^1 bis R^4 ein 9,9'-Spirobifluorenderivat, bevorzugt verknüpft über die 2- und/oder 2,7- und/oder 2,2'-und/oder 2,2',7- und/oder 2,2',7,7'-Position, ein 9,9-disubstituiertes Fluorenderivat, bevorzugt verknüpft über die 2- und/oder 2,7-Position, ein 6,6-
25 und/oder 12,12-di- oder tetrasubstituiertes Indenofluorenderivat, ein Triptycenderivat, bevorzugt verknüpft über die 9- und/oder 10-Position, ein Dihydrophenanthren-Derivat, bevorzugt verknüpft über die 2- und/oder 2,7-Position, oder ein Hexaarylbenzolderivat, bevorzugt verknüpft über die *p*-Position am bzw. an den Aromaten, enthalten.

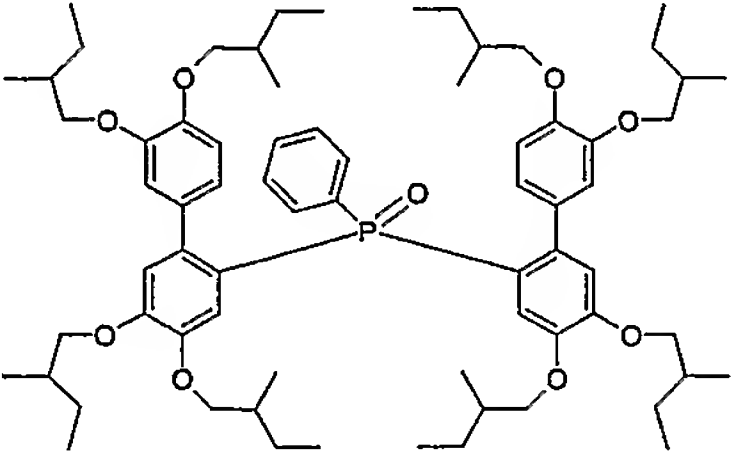
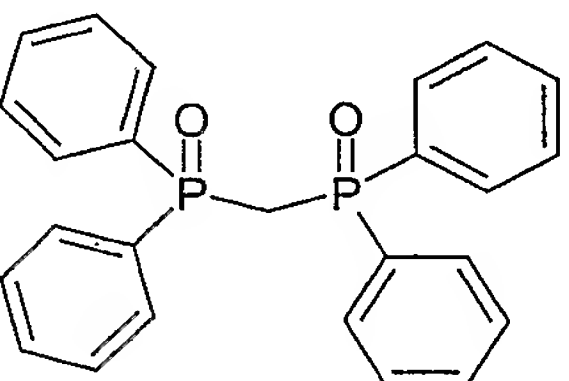
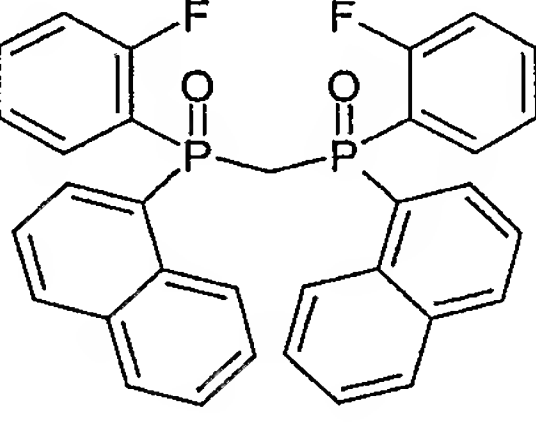
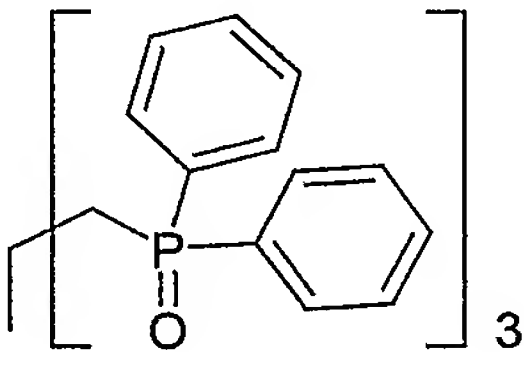
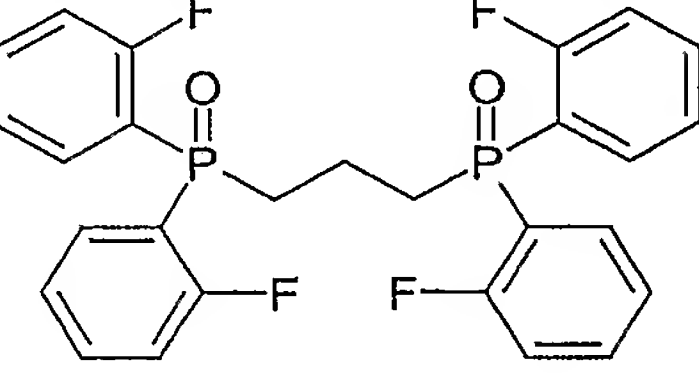
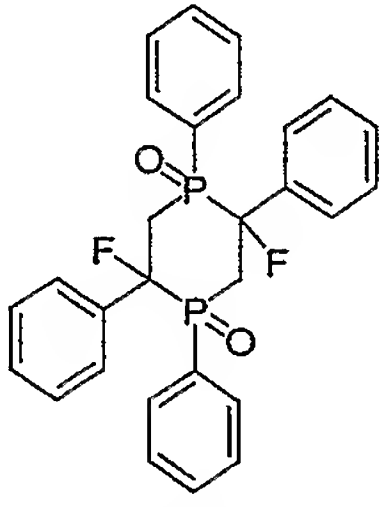
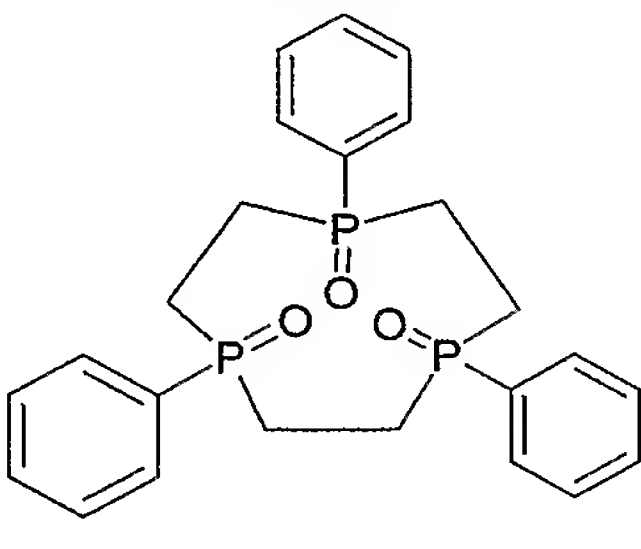
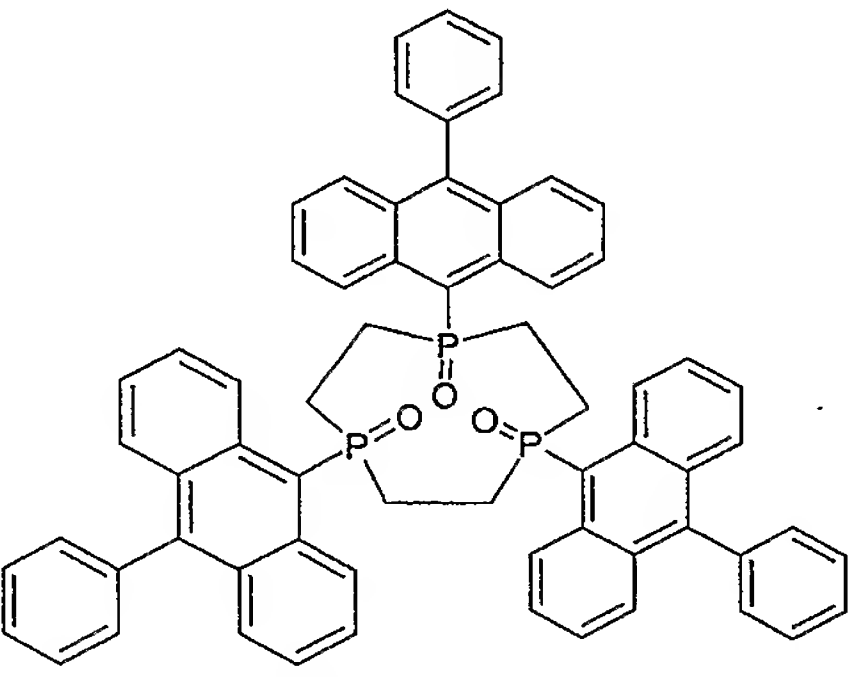
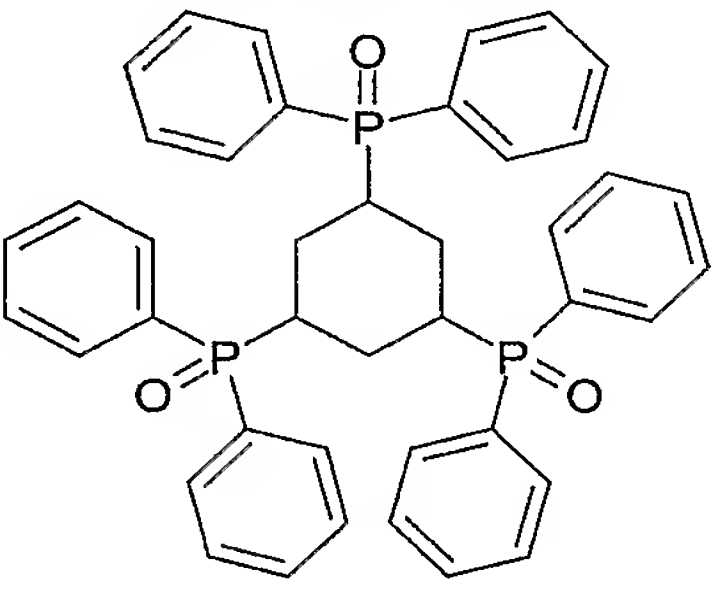
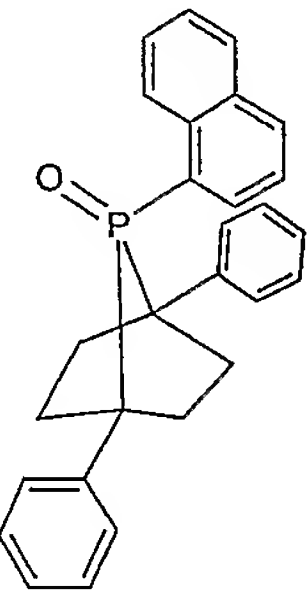
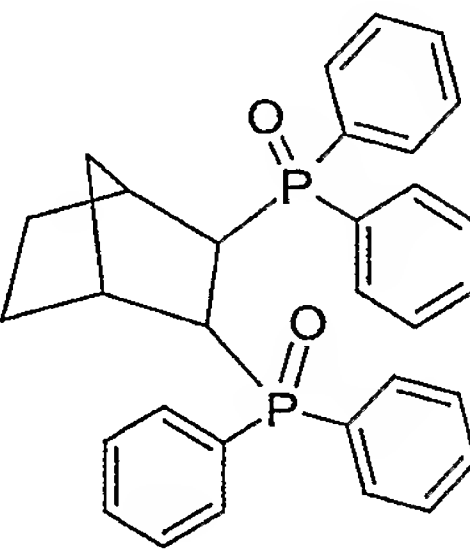
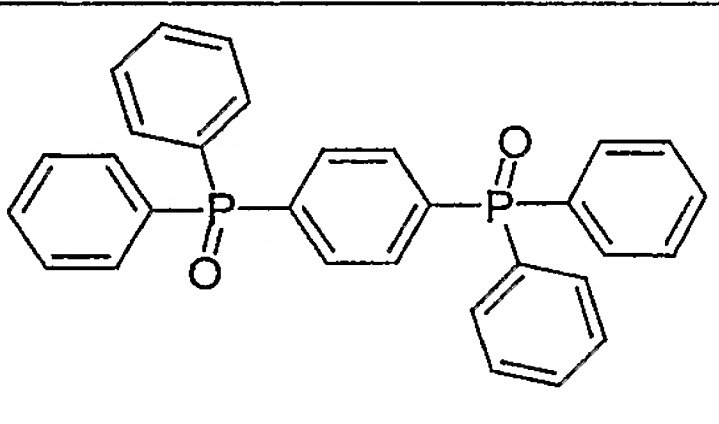
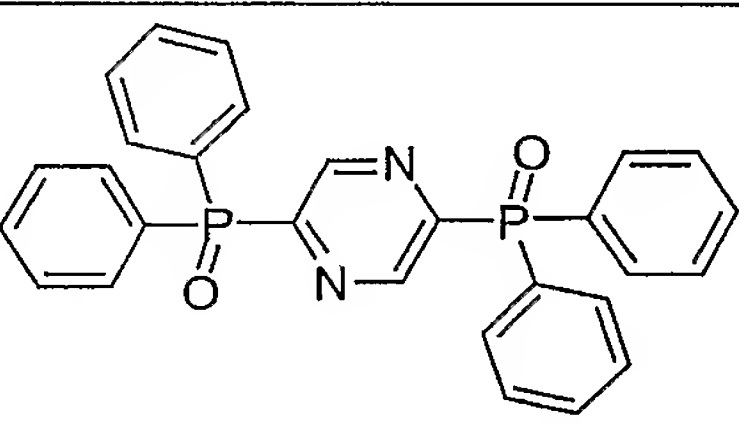
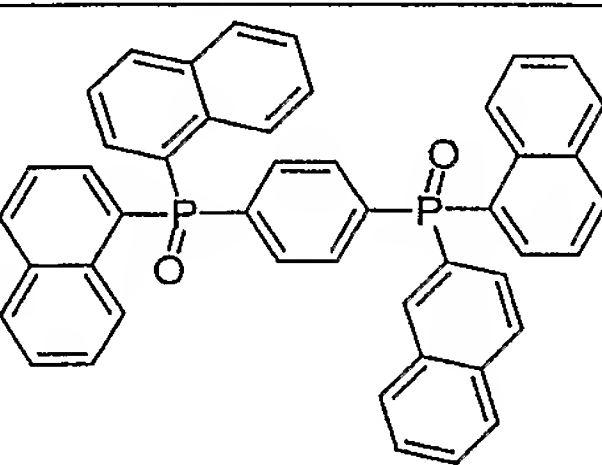
30 Besonders bevorzugt sind Verbindungen, die in mindestens einem der Reste R^1 bis R^4 ein 9,9'-Spirobifluorenderivat enthalten.

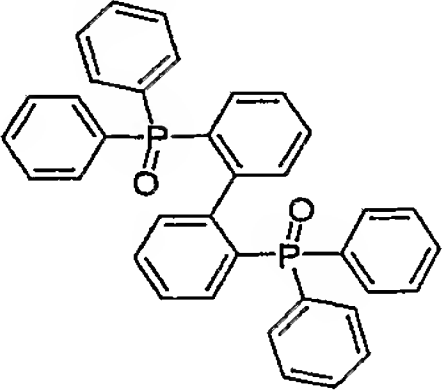
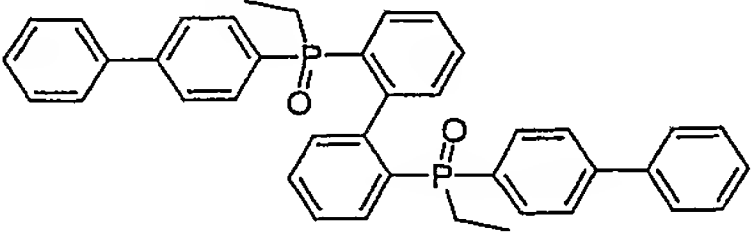
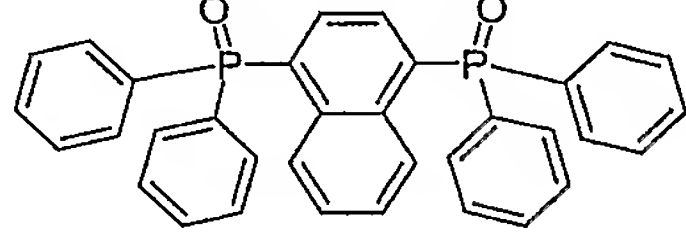
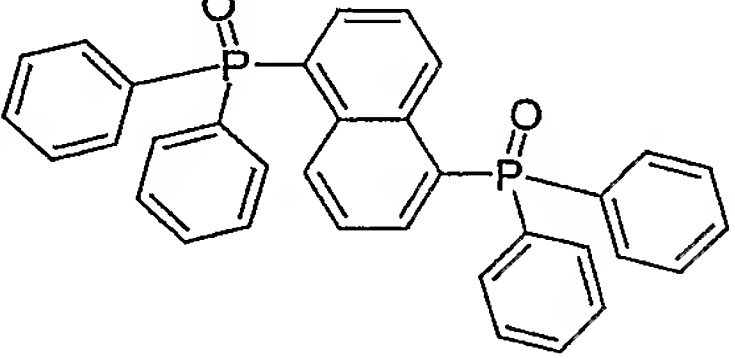
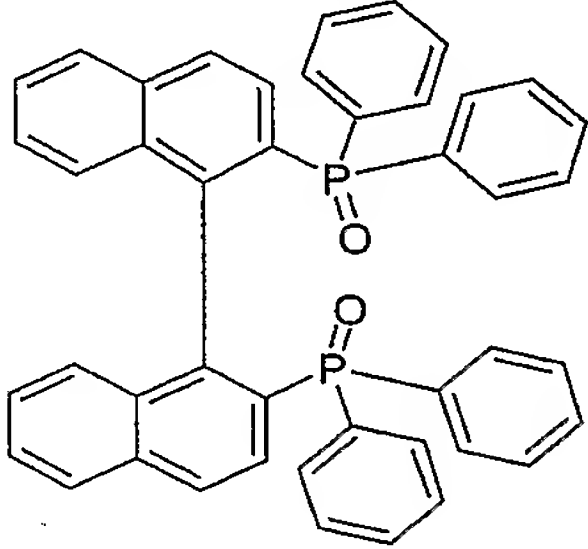
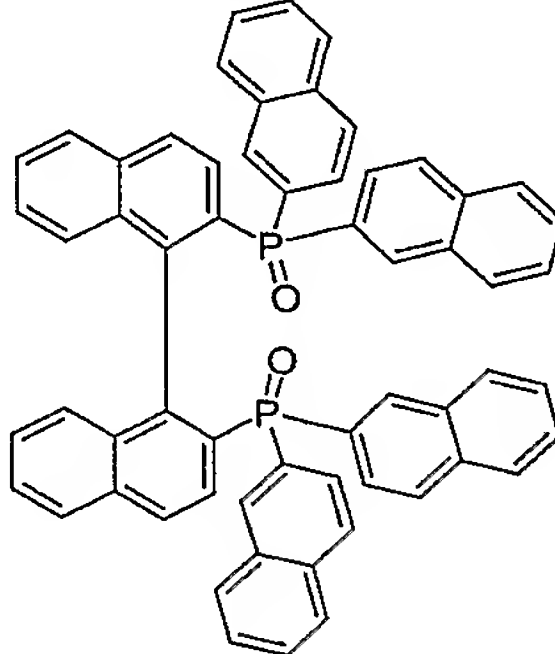
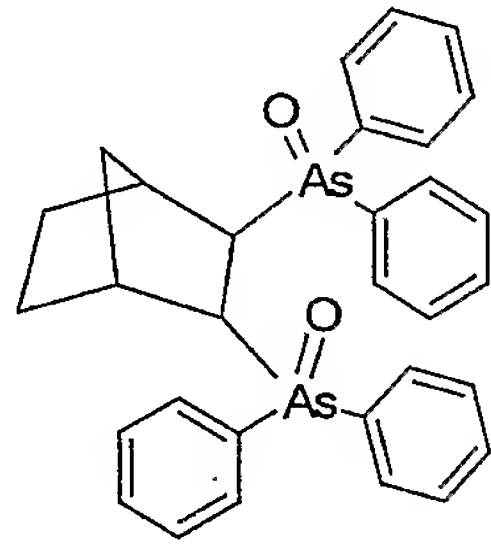
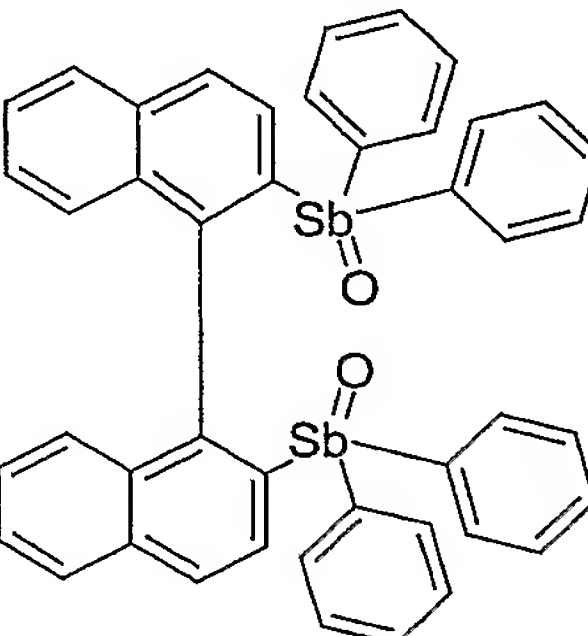
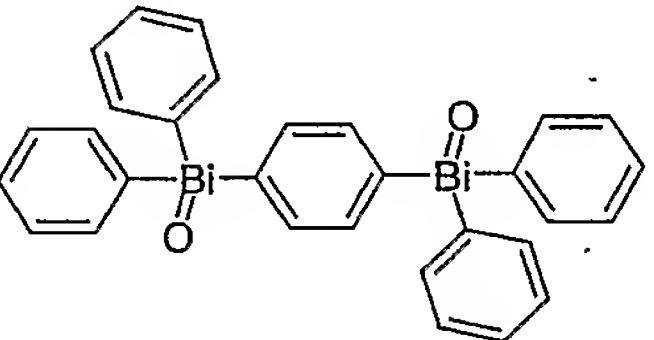
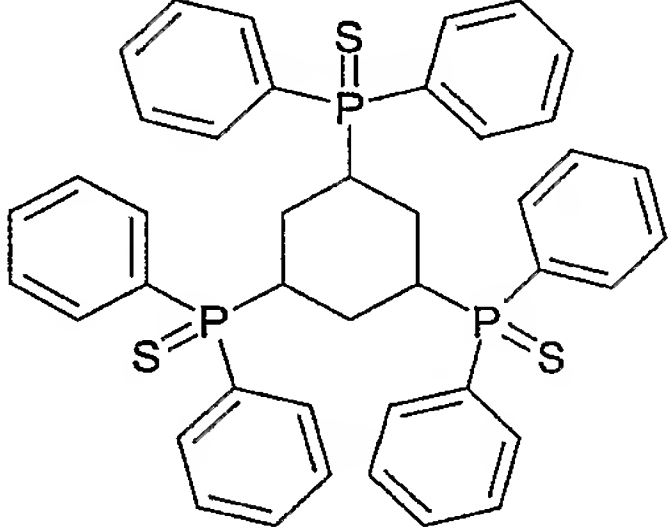
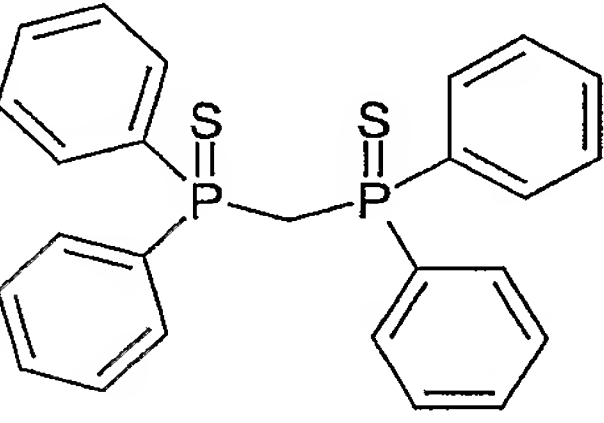
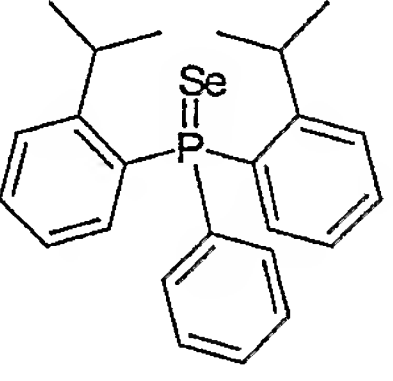
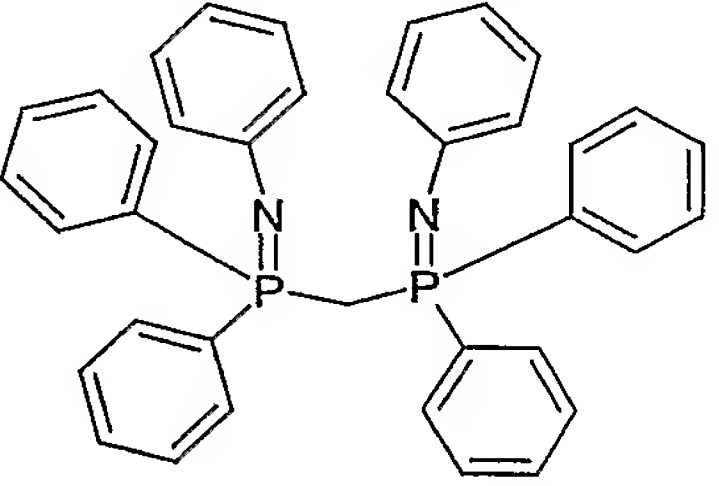
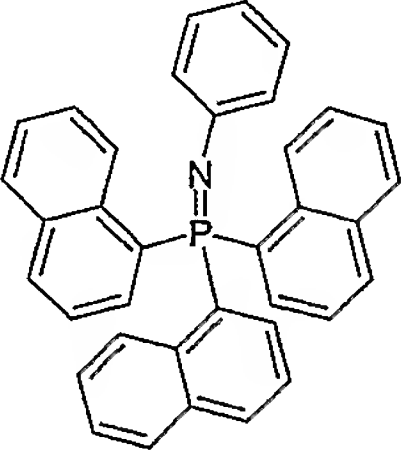
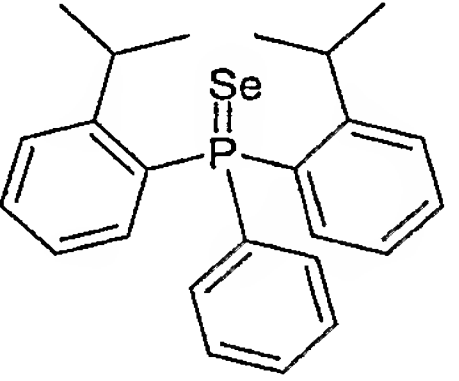
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist mindestens einer der Substituenten R^1 , R^2 und/oder R^3 eine Biaryl-Verbindung, die durch Drehung um die
35 Aryl-Aryl-Achse nicht planar gebaut ist. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die mindestens eine der Arylgruppen, bevorzugt beide, in ortho-Stellung zur Aryl-Aryl-Verknüpfung substituiert sind, beispielsweise ein ortho-verknüpftes Biphenyl oder ein 1,1'-Binaphthyl.

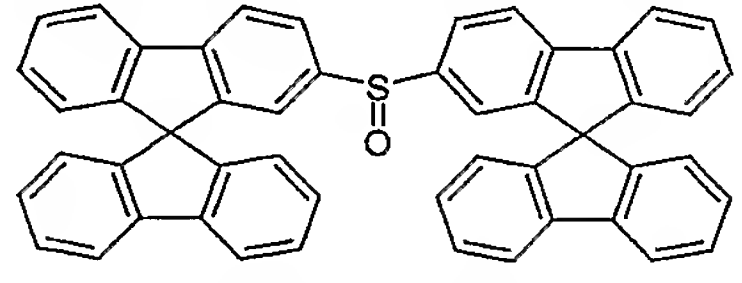
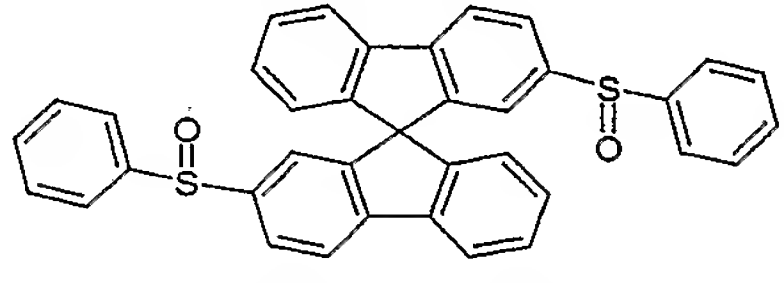
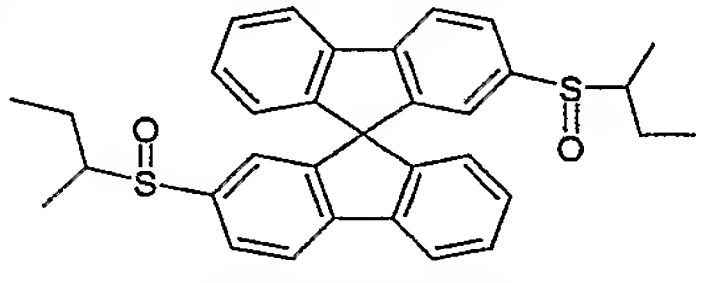
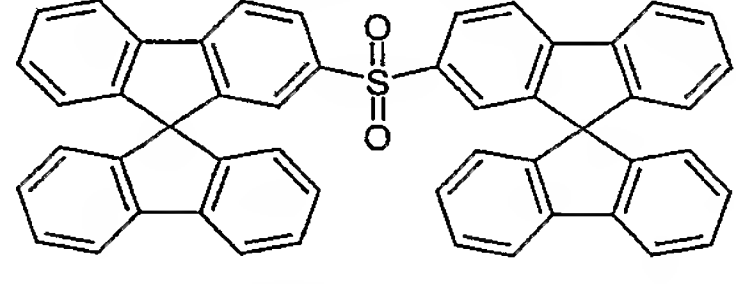
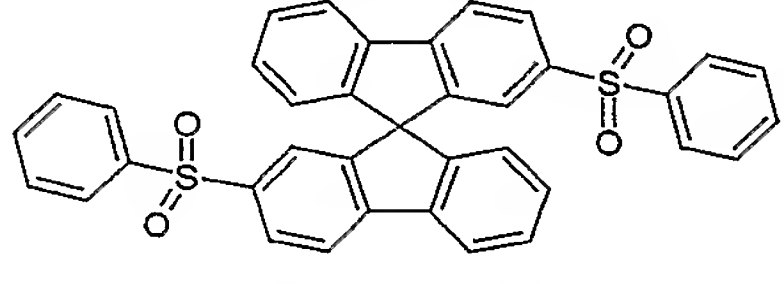
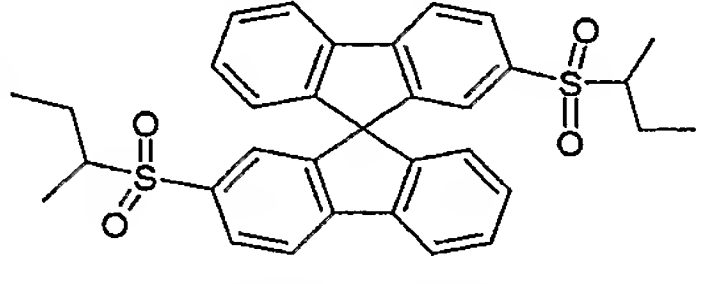
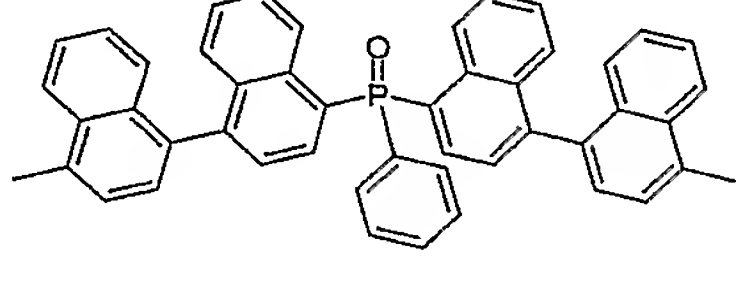
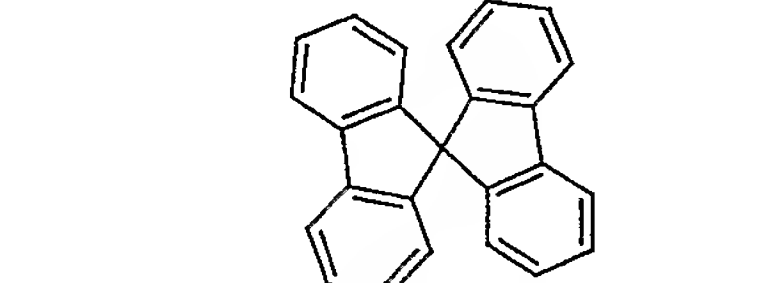

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen, die dendritisch aufgebaut sind. Außerdem bevorzugt sind 1,3,5-trisubstituierte Benzole.

Beispiele für geeignete Strukturen sind die folgenden Beispiele 1 bis 52:

		
Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
		
Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
		
Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9
		
Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12
		
Beispiel 13	Beispiel 14	

		
Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17
		
Beispiel 18	Beispiel 19	Beispiel 20
		
Beispiel 21	Beispiel 22	
		
Beispiel 23	Beispiel 24	Beispiel 25
		
Beispiel 26	Beispiel 27	Beispiel 28

		
Beispiel 29	Beispiel 30	Beispiel 31
		
Beispiel 32	Beispiel 33	Beispiel 34
		
Beispiel 35	Beispiel 36	Beispiel 37
		
Beispiel 38	Beispiel 39	Beispiel 40
		
Beispiel 41	Beispiel 42	Beispiel 43

		
Beispiel 44	Beispiel 45	Beispiel 46
		
Beispiel 47	Beispiel 48	Beispiel 49
		
Beispiel 50	Beispiel 51	Beispiel 52

Bevorzugt wird die Verbindung A als Elektronentransportmaterial eingesetzt. Ein Elektronentransportmaterial ist ein Material, welches in der elektronischen Vorrichtung vorwiegend Elektronen leitet.

5

Weiterhin bevorzugt ist eine organische elektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht, die Verbindung A enthält, aus mindestens 50 %, bevorzugt aus mindestens 80 % dieser Verbindung und ganz besonders bevorzugt nur aus Verbindung A als Reinschicht besteht. Aber auch die Verwendung einer Mischung aus Verbindung A und weiteren Verbindungen kann bevorzugt sein. Dabei können die weiteren Verbindungen sowohl organisch sein wie auch anorganisch, beispielsweise die Dotierung mit einem unedlen Metall, wie z. B. Alkali- und/oder Erdalkalimetalle, oder mit einer metallorganischen Verbindung, wie z. B. $\text{Co}(\text{Cp})_2$ oder $\text{Ni}(\text{Cp})_2$.

15

Weiterhin bevorzugt ist eine organische elektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung A amorph ist und die Glastemperatur T_g der Verbindung A größer als 100 °C, besonders bevorzugt größer als 130 °C, insbesondere größer als 160 °C ist.

20

Außer der Schicht, die die Verbindung A enthält, kann die organische elektronische Vorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese können beispielsweise sein: Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Emissionsschicht, Lochblockierschicht, Elektronentransportschicht und/oder Elektroneninjektionsschicht. Es sei aber an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muß. In einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung ist notwendigerweise eine Emissionsschicht vorhanden.

Ein bevorzugter Aspekt der Erfindung ist eine erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend zwischen der fluoreszierenden Emissionsschicht und der Kathode mindestens eine Elektronentransportschicht, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektronentransportmaterial wenigstens eine Verbindung A enthält.

Die Dicke der Elektronentransportschicht liegt bevorzugt zwischen 5 und 500 nm, besonders bevorzugt zwischen 10 und 100 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 20 und 70 nm.

Dabei wurde festgestellt, daß das erfindungsgemäße Elektronentransportmaterial eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit im Vergleich zu bekannten Elektronentransportmaterialien, wie z. B. AlQ_3 , aufweist, was einen technologischen Vorteil darstellt, da dadurch größere Schichtdicken dieses Materials verwendet werden können.

Ein weiterer bevorzugter Aspekt der Erfindung ist eine erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß die Emissionsschicht mindestens einen fluoreszierenden Emitter und mindestens ein Elektronentransportmaterial enthält, wobei das Elektronentransportmaterial mindestens eine Verbindung A enthält. Dabei ist es nicht zwangsläufig notwendig, daß die Verbindung A als Host in einem hohen Anteil in der Schicht vorhanden ist. Bereits ein geringer Anteil der Verbindung A kann die elektronenleitenden Eigenschaften der Emissionsschicht schon deutlich verbessern.

Es kann auch bevorzugt sein, wenn sowohl eine Elektronentransportschicht, enthaltend mindestens eine Verbindung A, wie auch eine Emissionsschicht, enthaltend mindestens eine Verbindung A, die gleich oder verschieden sein kann, in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung vorhanden sind.

Weiterhin kann es bevorzugt sein, wenn in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung die Emissionsschicht, die die Verbindung A enthält,

direkt an die Elektroneninjectionsschicht oder an die Kathode angrenzt ohne Verwendung einer separaten Elektronentransportschicht.

Ebenfalls kann es bevorzugt sein, wenn in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung die Emissionsschicht, die die Verbindung A enthält,
5 direkt an die Lochinjectionsschicht angrenzt.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß der bzw. die Emitter bei geeigneter Anregung im sichtbaren Spektralbereich mit einem oder mehreren Maxima zwischen 380 nm und 750 nm
10 fluoreszieren. Dabei kann es auch bevorzugt sein, wenn die Emitter mehrere unterschiedliche Emissionsmaxima aufweisen, so daß insgesamt weiße Emission resultiert.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische elektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar, besonders
15 bevorzugt kleiner 10^{-7} mbar aufgedampft.

Bevorzugt ist ebenfalls eine organische elektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und
20 1 bar aufgebracht.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische elektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal
25 Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahl-Druck), hergestellt werden.

Die oben beschriebenen emittierenden Vorrichtungen weisen nun folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

- 35
1. Die Effizienz entsprechender Vorrichtungen wird höher im Vergleich zu Systemen, die gemäß dem Stand der Technik AlQ₃ als Elektronentransportmaterial enthalten.

2. Die Stabilität entsprechender Vorrichtungen wird höher im Vergleich zu Systemen, die gemäß dem Stand der Technik AlQ₃ als Elektronentransportmaterial enthalten.
3. Die Betriebsspannung wird wesentlich verringert. Dadurch erhöht sich die Leistungseffizienz. Dies gilt insbesondere, wenn keine separate Elektronentransportschicht verwendet wird.
4. Insbesondere blaue OLEDs lassen sich in besserer Farbreinheit darstellen, da die Verbindungen A farblos sind und nicht durch Reabsorption und Reemission die Effizienz und die Farbe der OLED beeinträchtigen.
5. Da die Verbindungen A im allgemeinen nicht hygroskopisch sind, lassen sie sich leichter und mit geringerem technischen Aufwand im Vergleich zu AlQ₃ verarbeiten.
6. Da die Verbindungen A eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit aufweisen als Elektronentransportmaterialien gemäß dem Stand der Technik, wie z. B. AlQ₃, können dickere Elektronentransportschichten verwendet werden. Dies ist, wie oben bereits beschrieben, wichtig für die Vermeidung von Kurzschlüssen und ist weiterhin insbesondere für die Kombination aus fluoreszierenden und phosphoreszierenden OLEDs in einem Display nötig, da die dickere Schichtdicken der phosphoreszierenden OLEDs durch eine dickere Elektronentransportschicht der fluoreszierenden OLEDs ausgeglichen werden muß.

Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den weiteren folgenden Beispielen wird vor allem auf organische Leuchtdioden und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, Verbindungen A bzw. Verbindungen gemäß Formel (1) bis (4) auch für verwandte Vorrichtungen, z. B. für organische Solarzellen, organische Dünnschichttransistoren, organische Feld-Effekt-Transistoren oder auch organische Laserdioden, zu verwenden.

Beispiele:

Die nachfolgenden Synthesen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Edukte wurden von ALDRICH bzw. ABCR (Lösemittel, Magnesium, *n*-BuLi, Phosphortrichlorid, Thionylchlorid).

2,2'-Bis(diphenylphosphinoyl)-1,1'-binaphthyl (H. Takaya *et al.*, *Organic Synthesis* 1989, 67, 20) wurden nach Literaturmethoden dargestellt und wie unten beschrieben gereinigt. Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-phenyl-phosphinoxid (E1) und Bis(9,9'-

spirobifluoren-2-yl)sulfoxid (E3) wurden, wie in WO 05/003253 beschrieben, synthetisiert.

Synthese-Beispiel 1: *rac*-2,2'-Bis(diphenylphosphinoyl)-1,1'-binaphthyl (E2)

Das nach der oben genannten Vorschrift erhaltene 2,2'-Bis(diphenylphosphinoyl)-1,1'-binaphthyl wurde wie folgt gereinigt: Zunächst wurden 50 g des Rohprodukts in einem Soxhlett-Extraktor plaziert und mit Chloroform durch eine Glasfaserextraktionshülse (Porengröße 0.1 μm) extrahiert. Das Chloroform wurde auf ein Volumen von 100 ml eingengt und mit 500 ml Ethanol versetzt. Der resultierende Niederschlag wurde abgesaugt und mit Ethanol gewaschen. Anschließend wurde fünfmal mit je 1000 ml Ethylacetat unter Rückfluß ausgerührt. Die Sublimation erfolgte bei $T = 325\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 5 \times 10^{-5}\text{ mbar}$ im statischen Vakuum. $T_m = 308\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_g = 138\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Ausbeute an reinem 2,2'-Bis(diphenylphosphinoyl)-1,1'-binaphthyl betrug 37.3 g, bei einer Reinheit von $> 99.9\%$ (nach HPLC).

Synthese-Beispiel 2: Tris(9,9'-spirobifluoren-2-yl)phosphinoxid (E4)

Aus 14.10 g (580 mmol) ausgeheiztem Magnesium und einer Lösung von 197.65 g (500 mmol) 2-Brom-9,9'-spirobifluoren in einem Gemisch aus 1500 ml THF, 300 ml Dimethoxyethan und 4.8 ml (50 mmol) 1,2-Dichlormethan wurde eine Lösung des entsprechenden Grignardreagenzes dargestellt. Zu diesem Grignardreagenz wurde bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Gemisch von 12.2 ml (140 mmol) Phosphortrichlorid in 200 ml THF während 30 min. zugetropft. Anschließend wurde noch 3 h unter Rückfluß und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 5 ml Wasser wurde die Reaktionsmischung komplett einrotiert (1 mbar, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$). Der Rückstand wurde in 1000 ml Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit 500 ml Wasser gewaschen. Die Dichlormethanphase wurde tropfenweise unter sehr gutem Rühren mit einem Gemisch aus 21 ml Wasserstoffperoxid (35 Gew.-%) und 80 ml Wasser versetzt. Nach 24 h Rühren wurde die wäßrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde dreimal mit je 500 ml Wasser gewaschen und dann bis auf ein Volumen von 200 ml eingengt. Nach Zugabe von 1000 ml Ethanol wurde der feinkristalline Niederschlag abgesaugt und mit 200 ml Ethanol gewaschen. Die Reinigung erfolgte durch wiederholte Umkristallisation aus DMSO (ca. 10 ml/g). Abschließend wurde in 1000 ml NMP gelöst und bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch Zugabe von 1000 ml Ethanol gefällt, um im Kristallgitter eingeschlossenes DMSO zu entfernen. Die Sublimation erfolgte bei

$T = 445\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 5 \times 10^{-5}$ mbar im statischen Vakuum. $T_m = 433\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_g = 137\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Ausbeute an Tris(9,9'-spirobifluoren-2-yl)phosphinoxid betrug 76.0 g (76 mmol), entsprechend 54.6 % d. Th., bei einer Reinheit von $> 99.9\%$ (nach HPLC).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 7.80 (d, 3H), 7.73 (dd, 6H), 7.64 (dd, 3H), 7.35 (dd, 3H), 7.28 (dd, 6H), 7.13 (dd, 3H), 7.09 (dd, 6H), 7.02 (dd, 6H), 6.69 (d, 3H), 6.55 (d, 6H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 31.6 (s).

Herstellung der OLEDs:

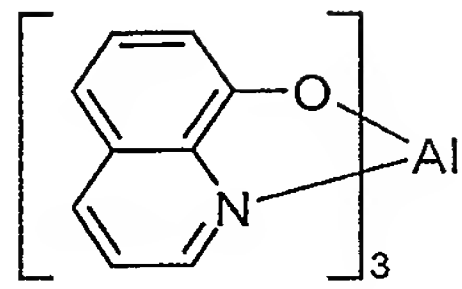
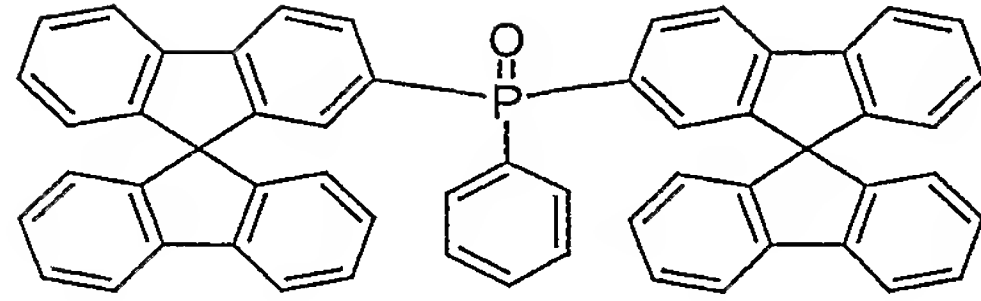
Die Herstellung von OLEDs erfolgte nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 05/003253, das im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation, um optimale Effizienz bzw. Farbe zu erreichen) angepaßt werden mußte.

In den folgenden Beispielen werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Der grundlegende Aufbau und Schichtdicken, außer der Emissionsschicht und der Elektronentransportschicht, waren zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren wurden OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

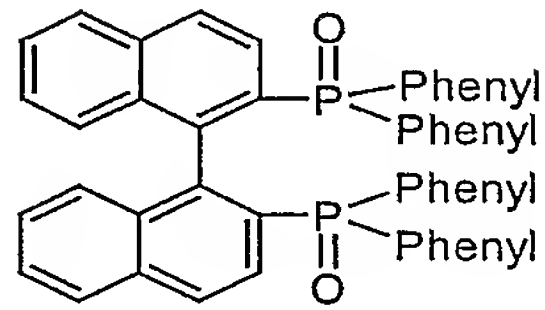
Lochinjektionsschicht (HIL)	60 nm PEDOT (aus Wasser aufgeschleudert; bezogen von H. C. Starck; Poly(3,4-ethylenedioxy-2,5-thiophen)
Lochtransportschicht (HTM)	20 nm NaphDATA (aufgedampft; bezogen von SynTec; 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin
Lochtransportschicht (HTM)	20 nm S-TAD (aufgedampft; hergestellt nach WO 99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-spiro-9,9'-bifluoren)
Emissionsschicht (EML)	30 nm – 40 nm (genauer Aufbau siehe Beispiele in Tabelle 1)
Elektronenleiter (ETL)	10 nm – 50 nm (genauer Aufbau siehe Beispiele in Tabelle 1) (aufgedampft: AlQ_3 bezogen von SynTec; Tris(chinolinato)aluminium(III) oder Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-phenyl-phosphinoxid) (synthetisiert gemäß der nicht offengelegten Anmeldung DE 10330761.3))
Ba-Al (Kathode)	3 nm Ba, darauf 150 nm Al.

Diese noch nicht optimierten OLEDs wurden standardmäßig charakterisiert; hierfür wurden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) in Abhängigkeit der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien), und die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die Zeit definiert, nach der die Anfangshelligkeit der OLED bei einer konstanten Stromdichte von 10 mA/cm² auf die Hälfte gesunken ist. Für die Elektronentransportschicht wurde für jedes Material separat die Schichtdicke optimiert. Zum besseren Vergleich sind jedoch auch die dickeren AlQ₃-Schichtdicken mit aufgeführt, die direkt mit den Schichtdicken von **E1** bis **E4** vergleichbar sind.

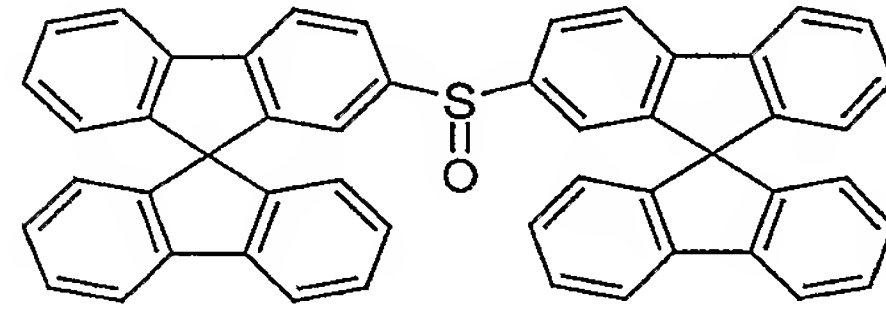
In Tabelle 1 sind die Ergebnisse einiger Beispiele zusammengefaßt, wobei jeweils die Zusammensetzung der ETL inklusive der Schichtdicken mit aufgeführt ist. Die ETLs enthalten beispielsweise als Elektronentransportmaterial die Verbindung **E1** Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-phenyl-phosphinoxid bzw. die weiteren Elektronentransportmaterialien **E2** bis **E4**. Alternativ oder zusätzlich werden diese Materialien auch in der Emissionsschicht verwendet. Als Vergleichsbeispiele dienen OLEDs, die gemäß dem Stand der Technik als Elektronenleiter AlQ₃ enthalten. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die entsprechenden Strukturformeln der verwendeten Elektronentransportverbindungen im folgenden dargestellt:

AlQ₃

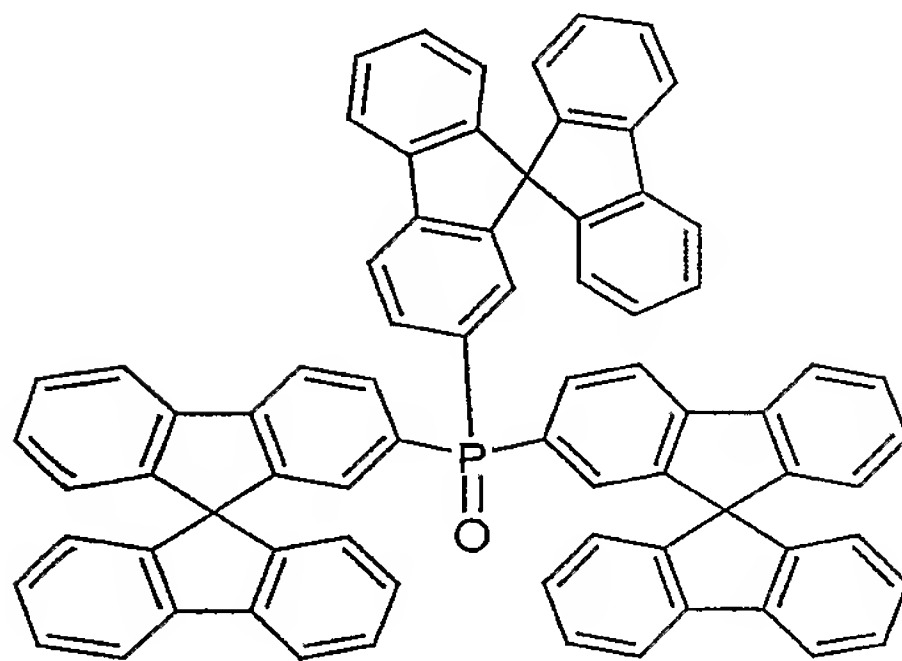
E1



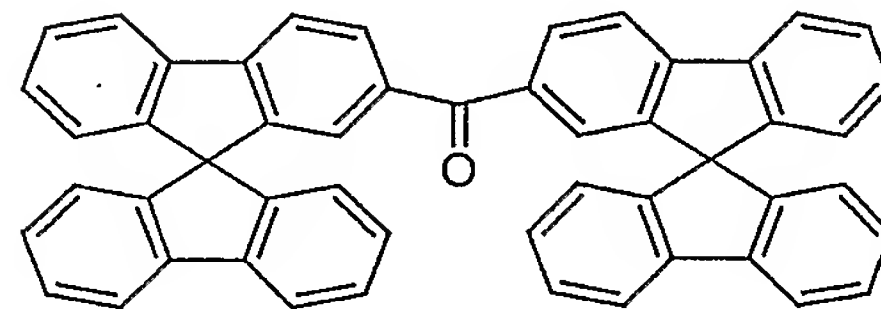
E2



E3

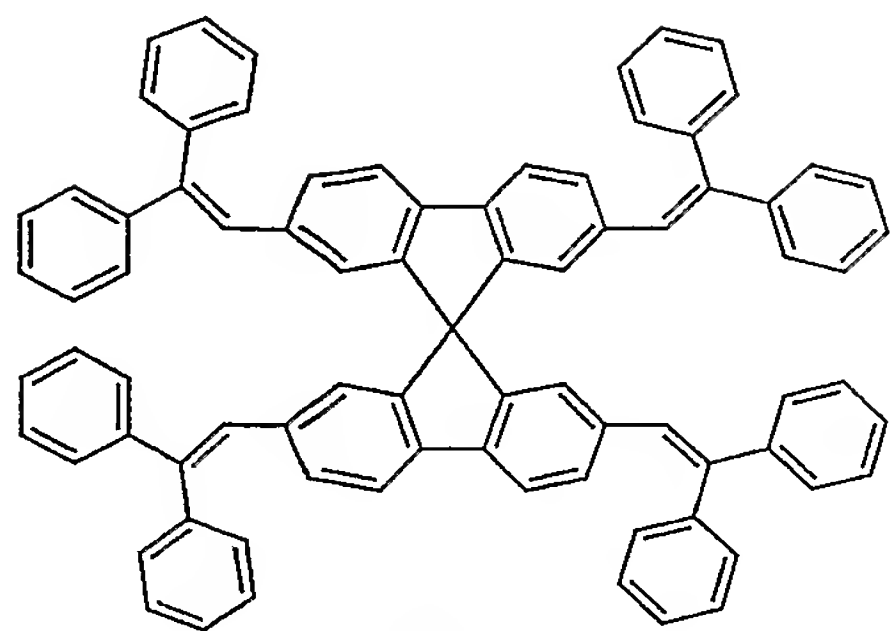


E4

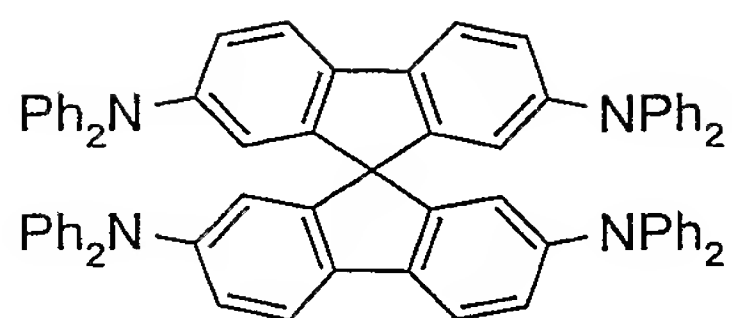


E5

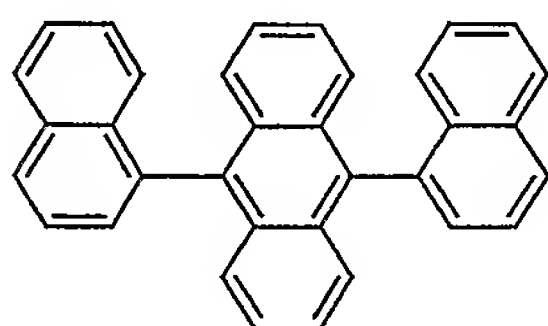
Außerdem sind im folgenden die Strukturen der verwendeten Emitter (bzw. weiterer Komponenten der Emissionsschicht) abgebildet:



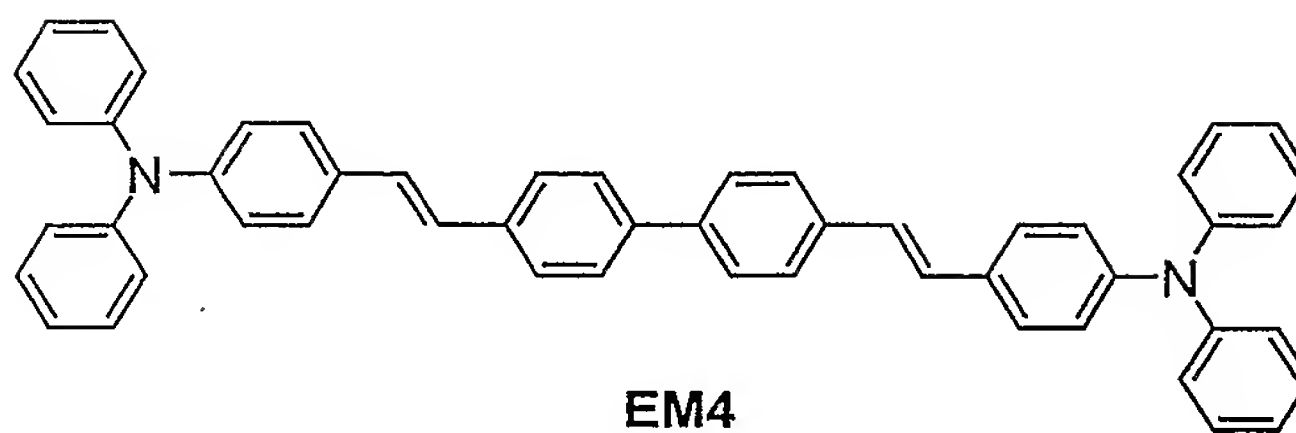
EM1



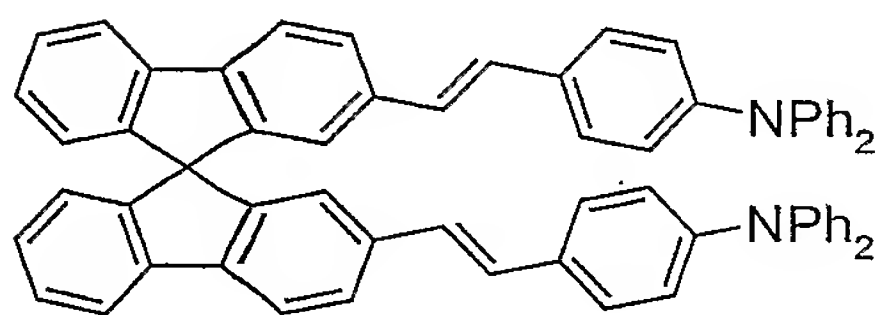
EM2



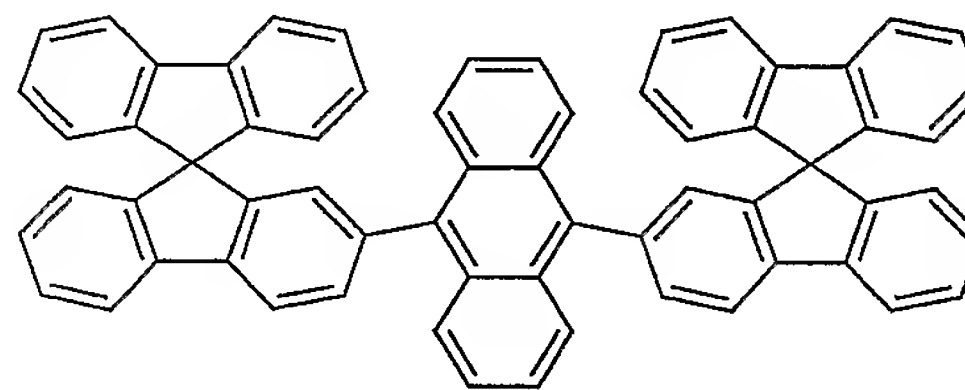
EM3



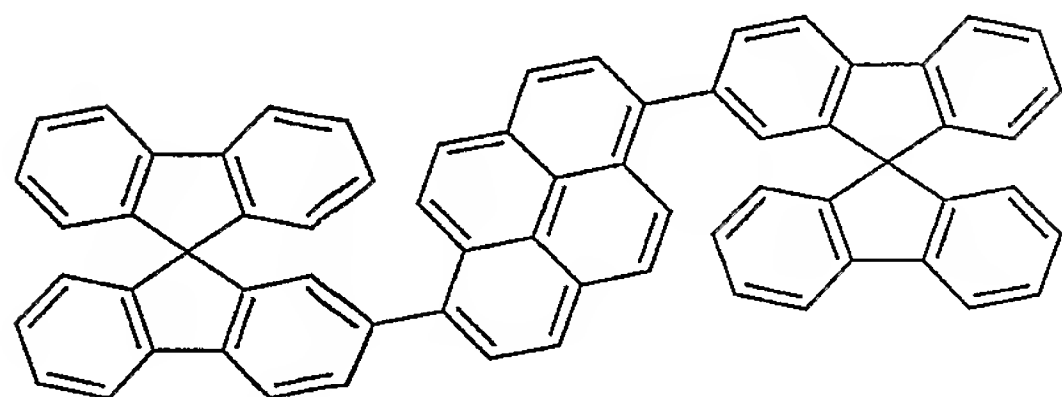
EM4



EM5



EM6



EM7

Tabelle 1:

Beispiel	EML	ETL	Max. Effizienz (cd/A)	Leistungseffizienz @ 100cd/m ² (lm/W)	CIE (x, y)	Lebensdauer (h) bei 10 mA/cm ²
Beispiel 1 (Vergleich)	EM1 : 1% EM2 (40 nm)	AlQ ₃ (30 nm)	3.6	1.6	0.17 / 0.29	620
Beispiel 2	EM1 : 1% EM2 (30 nm)	E1 (30 nm)	4.5	2.5	0.16 / 0.23	750
Beispiel 3	EM1 : 1% EM2 (40 nm)	E1 (30 nm)	4.5	2.3	0.17 / 0.25	780
Beispiel 4 (Vergleich)	EM3 : EM4 (2%) (30 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	7.8	3.1	0.18 / 0.28	1100
Beispiel 5	EM3 : EM4 (2%) (30 nm)	E1 (10 nm)	8.3	3.8	0.18 / 0.26	1600
Beispiel 6	EM3 : EM4 (2%) (30 nm)	E1 (20 nm)	8.9	4.1	0.18 / 0.27	1800
Beispiel 7	EM3 : EM4 (2%) (30 nm)	E1 (30 nm)	9.5	4.3	0.18 / 0.28	1700
Beispiel 8	EM3 : EM4 (2%) (30 nm)	E1 (40 nm)	8.7	3.9	0.18 / 0.28	1500
Beispiel 9 (Vergleich)	EM3 : EM5 (2%) (30 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	3.6	1.7	0.15 / 0.17	1100
Beispiel 10	EM3 : EM5 (2%) (30 nm)	E1 (20 nm)	3.9	2.1	0.15 / 0.15	1800
Beispiel 11	EM3 : EM5 (2%) (30 nm)	E1 (40 nm)	4.3	2.2	0.15 / 0.16	1600
Beispiel 12 (Vergleich)	EM1 (100%) (30 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	4.1	2.2	0.17 / 0.24	200

Beispiel 13	E1 : EM1 (75%) (30 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	4.7	3.3	0.17 / 0.24	950
Beispiel 14	E1 : EM1 (90%) (30 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	4.6	2.9	0.17 / 0.24	1020
Beispiel 15 (Vergleich)	EM6 (100%) (30 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	3.9	2.8	0.15 / 0.15	150
Beispiel 16	E1 : EM6 (90%) (30 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	4.1	2.4	0.15 / 0.15	550
Beispiel 17	E1 : EM6 (90%) (40 nm)	-	4.2	4.0	0.15 / 0.15	530
Beispiel 18 (Vergleich)	EM7 (100%) (30 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	4.5	2.3	0.17 / 0.25	250
Beispiel 19	E1 : EM7 (90%) (30 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	5.2	2.4	0.17 / 0.25	640
Beispiel 20	E1 : EM7 (98%) (30 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	5.4	2.7	0.17 / 0.25	710
Beispiel 21	E1 : EM7 (98%) (30 nm)	-	7.2	4.2	0.17 / 0.25	550
Beispiel 22	E1 : EM7 (95%) (30 nm)	E5 (40 nm)	7.2	6.4	0.16 / 0.23	750
Beispiel 23	E1 : EM4 (10%) (30 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	8.6	4.7	0.18 / 0.28	1500
Beispiel 24	E1 : EM4 (15%) (30 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	9.4	4.8	0.18 / 0.28	1400
Beispiel 25	E1 : EM4 (10%) (30 nm)	E1 (30 nm)	9.2	5.1	0.18 / 0.27	1500
Beispiel 26	E1 : EM4 (15%) (30 nm)	E1 (30 nm)	9.6	5.3	0.18 / 0.27	1400
Beispiel 27 (Vergleich)	EM1 : 1% EM2 (30 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	4.3	1.9	0.17 / 0.23	640

Beispiel 28 (Vergleich)	EM1 : 1% EM2 (30 nm)	AlQ ₃ (40 nm)	3.4	1.6	0.17 / 0.29	610
Beispiel 29	EM1 : 1% EM2 (30 nm)	E2 (20 nm)	4.5	2.5	0.17 / 0.22	940
Beispiel 30	EM1 : 1% EM2 (30 nm)	E2 (40 nm)	4.4	2.4	0.17 / 0.23	910
Beispiel 31	EM1 : 1% EM2 (30 nm)	E3 (20 nm)	4.6	2.6	0.17 / 0.23	860
Beispiel 32	EM1 : 1% EM2 (30 nm)	E3 (40 nm)	4.7	2.7	0.17 / 0.24	830
Beispiel 33	EM1 : 1% EM2 (30 nm)	E4 (20 nm)	4.5	2.5	0.17 / 0.22	1050
Beispiel 34	EM1 : 1% EM2 (30 nm)	E4 (40 nm)	4.7	2.4	0.17 / 0.23	1090

Alle OLEDs zeigen blaue Emission aus den Fluoreszenzemittern **EM1** bis **EM7**.
Dabei erhält man höhere photometrische Effizienzen in Devices, bei denen der Elektronenleiter AlQ₃ durch die erfindungsgemäßen Elektronenleiter ersetzt wurden. Da hier auch die Spannungen, die man zur Erreichung einer bestimmten Helligkeit benötigt, niedrig sind, erhält man eine sehr gute Leistungseffizienz. Weiterhin steigt die Lebensdauer.

Insbesondere sind bei gleicher Schichtdicke der ETL die Effizienzen, die Leistungseffizienzen, die Lebensdauer und die Farbe mit den erfindungsgemäßen Elektronentransportmaterialien besser als mit dem Standard-Elektronenleiter AlQ₃.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß OLEDs, gefertigt nach dem neuen Designprinzip, eine höhere Effizienz bei niedrigeren Spannungen und längerer Lebensdauer aufweisen, wie man leicht Tabelle 1 entnehmen kann.

Patentansprüche:

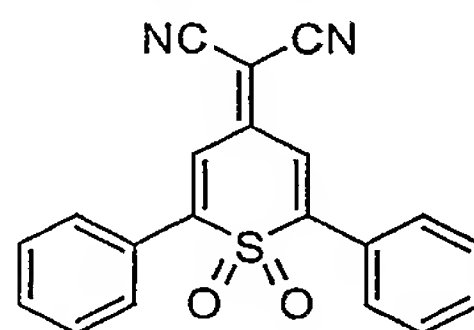
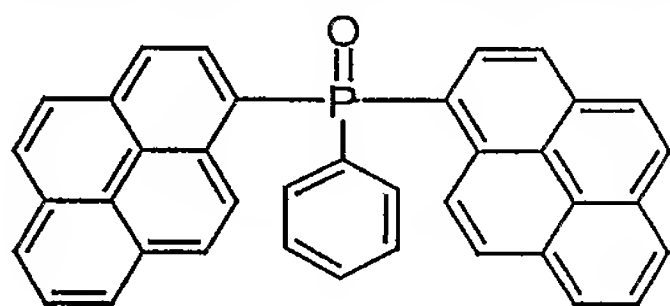
1. Elektronische Vorrichtung, enthaltend Kathode, Anode und mindestens eine organische Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Schicht mindestens eine definierte Verbindung A mit der chemischen Struktureinheit $Y=X$ enthält, wobei für die verwendeten Symbole gilt:

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden P, As, Sb, Bi, S, Se oder Te;

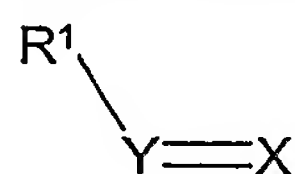
X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S, Se, Te oder NR;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein organischer Rest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder OH oder NH_2 ;

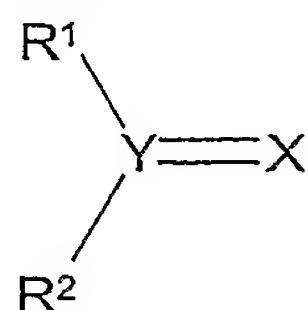
mit der Maßgabe, daß die Verbindung A ein Molekulargewicht von ≥ 150 g/mol und ≤ 10000 g/mol aufweist und daß die Vorrichtung keinen phosphoreszierenden Emitter enthält; und weiterhin mit der Maßgabe, daß die folgenden Verbindungen von der Erfindung ausgenommen sind:



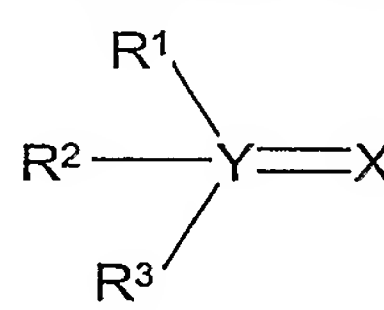
2. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung A gemäß Formel (1) bis (4) (Schema 1) enthält,



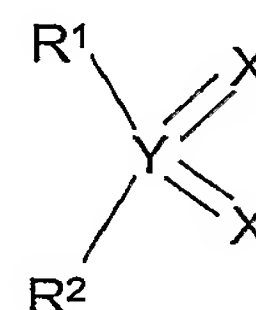
Formel (1)



Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)

(Schema 1)

wobei die verwendeten Symbole folgende Bedeutung haben:

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden P, As, Sb oder Bi in Formel (1) und (3) und S, Se oder Te in Formel (2) und (4);

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden NR^4 , O, S, Se oder Te;

R^1, R^2, R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $N(R^4)_2$, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, die mit R^5 substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte $-CH_2-$ Gruppen durch $-R^6C=CR^6-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^6)_2$, $Ge(R^6)_2$, $Sn(R^6)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$,

C=NR⁶, -O-, -S-, -NR⁶- oder -CONR⁶- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können; dabei können mehrere Reste R¹, R² und/oder R³ miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder

aromatisches Ringsystem bilden;
oder ein aromatisches oder heteroaromatisches System mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, die durch ein oder mehrere Reste R⁵ substituiert sein können, wobei mehrere Substituenten R¹, R² und/oder R³ miteinander ein mono- oder polycyclisches,

aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können,
oder ein über eine bivalente Gruppe -Z- gebundenes aromatisches bzw. heteroaromatisches System mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br oder I ersetzt sein können oder die durch einen oder mehrere Reste R⁵ substituiert sein kann; dabei können mehrere Substituenten R¹, R² und/oder R³ ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen;

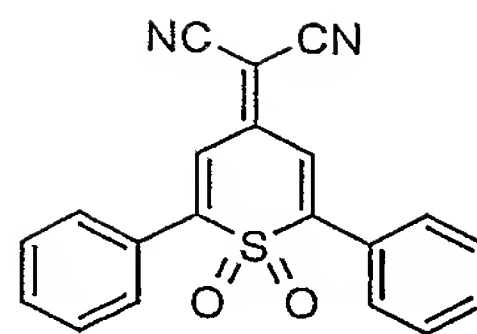
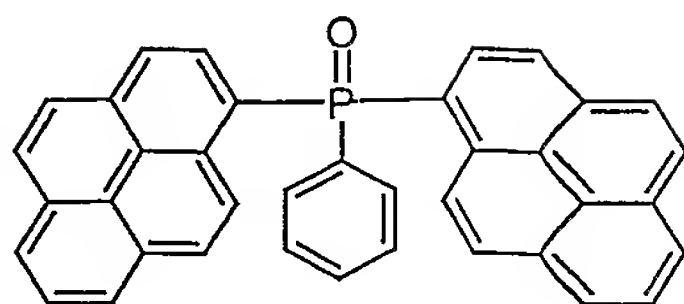
R⁴ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -R⁶C=CR⁶-, -C≡C-, Si(R⁶)₂, Ge(R⁶)₂, Sn(R⁶)₂, -NR⁶-, -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-O- ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein Aryl, Heteroaryl oder eine Aryloxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere Reste R⁶ substituiert sein kann, oder OH, NH₂, NH(R⁵) oder N(R⁵)₂;

R⁵ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden R⁴ oder CN, B(R⁶)₂ oder Si(R⁶)₃;

R⁶ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein konjugierter Rest mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere C-Atome durch einen Rest R⁵ oder Halogen substituiert sein können;

mit der Maßgabe, daß die Molmasse der Verbindung A größer 150 g/mol und kleiner 10000 g/mol ist; und weiterhin mit der Maßgabe, daß die folgenden Verbindungen von der Erfindung ausgenommen sind:



3. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Y für P oder S steht.
4. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß X für O steht.
5. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Reste R^1 , R^2 und/oder R^3 für ein aromatisches oder heteroaromatisches System steht.
6. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung A mehr als eine Einheit $Y=X$ bzw. mehr als eine Einheit gemäß Formel (1) bis (4) enthält.
7. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung gemäß Formel (1) bis (4) nicht planar aufgebaut sind.
8. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Substituenten R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 wenigstens ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoff-, Silicium-, Germanium- und/oder Stickstoffatom enthält.
9. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eines der sp^3 -hybridisierten Atome ein sekundäres, tertiäres oder quartäres Atom ist.
10. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eines der sp^3 -hybridisierten Atome ein quartäres Atom ist.
11. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in mindestens einem der Reste R^1 bis R^4 ein 9,9'-Spirobifluorenderivat, ein 9,9-disubstituiertes Fluorenderivat, ein 6,6- und/oder

12,12-di- oder tetrasubstituiertes Indenofluorenderivat, ein Triptycenderivat, ein Dihydrophenanthren-Derivat oder ein Hexaarylbenzolderivat enthalten ist.

12. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß in mindestens einem der Reste R^1 bis R^4 ein 9,9'-Spirobifluorenderivat enthalten ist.

13. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der nicht-planare Rest R^1 bzw. R^2 bzw. R^3 eine Biaryl-Gruppe darstellt.

14. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung gemäß Formel (1) bis (4) aus den Beispielstrukturen 1 bis 52 ausgewählt ist.

15. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung A amorph ist und die Glastemperatur T_g der Verbindung A größer als 100 °C ist.

16. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung A als Elektronentransportmaterial eingesetzt wird.

17. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht, enthaltend Verbindung A, zu mindestens 50 % aus dieser Verbindung besteht.

18. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht, enthaltend Verbindung A, nur aus dieser Verbindung als Reinschicht besteht.

19. Elektronische Vorrichtungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, organische Dünnschichttransistoren, organische Feld-Effekt-Transistoren, organische Solarzellen, organische Photorezeptoren oder organische Laser handelt.

20. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß außer der Schicht, die die Verbindung A enthält, noch weitere Schichten vorhanden sind.

21. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß diese weiteren Schichten ausgewählt sind aus Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Emissionsschicht, Lochblockierschicht, Elektronentransportschicht und/oder Elektroneninjectionsschicht.
22. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der fluoreszierenden Emissionsschicht und der Kathode mindestens eine Elektronentransportschicht, enthaltend wenigstens eine Verbindung A, enthalten ist.
23. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Emissionsschicht mindestens einen fluoreszierenden Emitter und mindestens ein Elektronentransportmaterial enthält, wobei das Elektronentransportmaterial mindestens eine Verbindung A enthält.
24. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl eine Elektronentransportschicht, enthaltend mindestens eine Verbindung A, wie auch eine Emissionsschicht, enthaltend mindestens eine Verbindung A, die gleich oder verschieden sein kann, vorhanden sind.
25. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Emissionsschicht, die die Verbindung A enthält, direkt an die Elektroneninjectionsschicht oder an die Kathode angrenzt ohne Verwendung einer separaten Elektronentransportschicht.
26. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Emissionsschicht, die die Verbindung A enthält, direkt an die Lochinjektionsschicht angrenzt.
27. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt bei der der bzw. die Emitter bei geeigneter Anregung im sichtbaren Spektralbereich mit einem oder mehreren Maxima zwischen 380 nm und 750 nm fluoreszieren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001710

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H05B33/14 H01L51/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H05B C09K H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 786 926 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD) 30 July 1997 (1997-07-30) compounds 33, 35 ;claims 1-10; table 1 -----	1-27
X	WO 03/104245 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC; WOLF, JEAN-PIERRE; HUG, GEBHARD) 18 December 2003 (2003-12-18) page 19, paragraph 4 - page 20, paragraph 1; claims 1-10 -----	1-27
X	EP 1 318 143 A (YANAGIDA, SHOZO; NISSEI CHEMICALS INC) 11 June 2003 (2003-06-11) the whole document ----- -/--	1-27

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 July 2005

Date of mailing of the international search report

28/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lehnert, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001710

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 08, 6 August 2003 (2003-08-06) & JP 2003 123972 A (CANON INC), 25 April 2003 (2003-04-25) abstract -----	1-27
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 08, 6 August 2003 (2003-08-06) & JP 2003 123973 A (CANON INC), 25 April 2003 (2003-04-25) abstract -----	1-27
X	SCHMIDT A; ANDERSON M L; ARMSTRONG N R: "Electronic states of vapor deposited electron and hole transport agents and luminescent materials for light-emitting diodes" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 78, no. 9, 1 November 1995 (1995-11-01), pages 5619-5625, XP002335450 page 5620, column 1 -----	1-27
P,X	EP 1 426 429 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 9 June 2004 (2004-06-09) paragraphs '0008!, '0023!; claims -----	1-27
P,X	WO 2005/003253 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; BECKER, HEINRICH; GERHARD, ANJA; S) 13 January 2005 (2005-01-13) cited in the application claims -----	1-27
P,X	WO 2004/093207 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; GERHARD, ANJA; VESTWEBER, HORST; S) 28 October 2004 (2004-10-28) claims -----	1-27
E	WO 2005/040302 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; HEUN, SUSANNE; SCHEURICH, RENE; BU) 6 May 2005 (2005-05-06) claims -----	1-27
E	WO 2005/054403 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; VESTWEBER, HORST; GERHARD, ANJA; S) 16 June 2005 (2005-06-16) claims -----	1-27
	----- -/-	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001710

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 December 2003 (2003-12-05) & JP 2004 095221 A (TORAY IND INC), 25 March 2004 (2004-03-25) abstract -----	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2005/001710

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **1 (Partly) - 27 (Partly)**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

See Annexe PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box II.2

Claims 1 (in part) – 27 (in part)

The current claims 1 to 27 relate to an inordinately large number of possible devices, of which only a small proportion are supported by the description in accordance with PCT Article 6 and/or can be regarded as having been disclosed in the application in accordance with PCT Article 5. In this instance the claims lack the proper support and the application lacks the requisite disclosure to such an extent that it appears impossible to carry out a meaningful search covering the full range of subject matter for which protection is sought. The search was therefore directed to the parts of the claims that appear to be supported and disclosed in the above sense, that is the parts relating to devices which use compounds as specified in the exemplary embodiments, including closely related homologous compounds.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies in cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. However, after entry into the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, Part C, VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected.

INTERNATIONAL SEARCHREPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/001710

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0786926	A	30-07-1997	DE 69706203 D1 DE 69706203 T2 EP 0786926 A2 JP 3511825 B2 JP 9268283 A US 5811834 A	27-09-2001 06-12-2001 30-07-1997 29-03-2004 14-10-1997 22-09-1998
WO 03104245	A	18-12-2003	AU 2003274653 A1 BR 0312133 A CA 2489246 A1 WO 03104245 A1 EP 1511754 A1	22-12-2003 05-04-2005 18-12-2003 18-12-2003 09-03-2005
EP 1318143	A	11-06-2003	AU 8621201 A EP 1318143 A1 WO 0222566 A1	26-03-2002 11-06-2003 21-03-2002
JP 2003123972	A	25-04-2003	NONE	
JP 2003123973	A	25-04-2003	NONE	
EP 1426429	A	09-06-2004	US 2004106003 A1 CN 1504533 A EP 1426429 A1 JP 2004186156 A	03-06-2004 16-06-2004 09-06-2004 02-07-2004
WO 2005003253	A	13-01-2005	DE 10330761 A1 DE 10355380 A1 WO 2005003253 A2	03-02-2005 30-06-2005 13-01-2005
WO 2004093207	A	28-10-2004	DE 10317556 A1 DE 10355358 A1 WO 2004093207 A2	04-11-2004 07-07-2005 28-10-2004
WO 2005040302	A	06-05-2005	DE 10349033 A1 WO 2005040302 A1	25-05-2005 06-05-2005
WO 2005054403	A	16-06-2005	DE 10357315 A1 WO 2005054403 A1	07-07-2005 16-06-2005
JP 2004095221	A	25-03-2004	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H05B33/14 H01L51/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H05B C09K H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 786 926 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD) 30. Juli 1997 (1997-07-30) compounds 33, 35 ; Ansprüche 1-10; Tabelle 1 -----	1-27
X	WO 03/104245 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC; WOLF, JEAN-PIERRE; HUG, GEBHARD) 18. Dezember 2003 (2003-12-18) Seite 19, Absatz 4 - Seite 20, Absatz 1; Ansprüche 1-10 -----	1-27
X	EP 1 318 143 A (YANAGIDA, SHOZO; NISSEI CHEMICALS INC) 11. Juni 2003 (2003-06-11) das ganze Dokument ----- -/--	1-27

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Juli 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/07/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lehnert, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 08, 6. August 2003 (2003-08-06) & JP 2003 123972 A (CANON INC), 25. April 2003 (2003-04-25) Zusammenfassung -----	1-27
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 08, 6. August 2003 (2003-08-06) & JP 2003 123973 A (CANON INC), 25. April 2003 (2003-04-25) Zusammenfassung -----	1-27
X	SCHMIDT A; ANDERSON M L; ARMSTRONG N R: "Electronic states of vapor deposited electron and hole transport agents and luminescent materials for light-emitting diodes" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Bd. 78, Nr. 9, 1. November 1995 (1995-11-01), Seiten 5619-5625, XP002335450 Seite 5620, Spalte 1 -----	1-27
P,X	EP 1 426 429 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 9. Juni 2004 (2004-06-09) Absätze '0008!, '0023!; Ansprüche -----	1-27
P,X	WO 2005/003253 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; BECKER, HEINRICH; GERHARD, ANJA; S) 13. Januar 2005 (2005-01-13) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	1-27
P,X	WO 2004/093207 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; GERHARD, ANJA; VESTWEBER, HORST; S) 28. Oktober 2004 (2004-10-28) Ansprüche -----	1-27
E	WO 2005/040302 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; HEUN, SUSANNE; SCHEURICH, RENE; BU) 6. Mai 2005 (2005-05-06) Ansprüche -----	1-27
E	WO 2005/054403 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; VESTWEBER, HORST; GERHARD, ANJA; S) 16. Juni 2005 (2005-06-16) Ansprüche -----	1-27
	----- -/--	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 12, 5. Dezember 2003 (2003-12-05) & JP 2004 095221 A (TORAY IND INC), 25. März 2004 (2004-03-25) Zusammenfassung -----</p>	1-27

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001710

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0786926 A	30-07-1997	DE 69706203 D1 DE 69706203 T2 EP 0786926 A2 JP 3511825 B2 JP 9268283 A US 5811834 A	27-09-2001 06-12-2001 30-07-1997 29-03-2004 14-10-1997 22-09-1998
WO 03104245 A	18-12-2003	AU 2003274653 A1 BR 0312133 A CA 2489246 A1 WO 03104245 A1 EP 1511754 A1	22-12-2003 05-04-2005 18-12-2003 18-12-2003 09-03-2005
EP 1318143 A	11-06-2003	AU 8621201 A EP 1318143 A1 WO 0222566 A1	26-03-2002 11-06-2003 21-03-2002
JP 2003123972 A	25-04-2003	KEINE	
JP 2003123973 A	25-04-2003	KEINE	
EP 1426429 A	09-06-2004	US 2004106003 A1 CN 1504533 A EP 1426429 A1 JP 2004186156 A	03-06-2004 16-06-2004 09-06-2004 02-07-2004
WO 2005003253 A	13-01-2005	DE 10330761 A1 DE 10355380 A1 WO 2005003253 A2	03-02-2005 30-06-2005 13-01-2005
WO 2004093207 A	28-10-2004	DE 10317556 A1 DE 10355358 A1 WO 2004093207 A2	04-11-2004 07-07-2005 28-10-2004
WO 2005040302 A	06-05-2005	DE 10349033 A1 WO 2005040302 A1	25-05-2005 06-05-2005
WO 2005054403 A	16-06-2005	DE 10357315 A1 WO 2005054403 A1	07-07-2005 16-06-2005
JP 2004095221 A	25-03-2004	KEINE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/001710

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☒ Ansprüche Nr. 1 (teilweise) – 27 (teilweise)
weil sie sich auf Teile der Internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese Internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.

☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 1 (teilweise) - 27 (teilweise)

Die geltenden Patentansprüche 1-27 beziehen sich auf eine unverhältnismässig grosse Zahl möglicher Vorrichtungen, von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Artikels 6 PCT auf die Beschreibung stützen und als im Sinne von Artikels 5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann. Im vorliegenden Fall fehlt den Patentansprüchen die entsprechende Stütze und fehlt der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einer solchen Masse, dass eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als gestützt und offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend, die Vorrichtungen, die sich auf Verbindungen beziehen, wie sie in den Ausführungsbeispielen angegeben sind, einschliesslich nahverwandter homologer Verbindungen.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.